

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :C07D 207/38, 307/60, 333/32, 309/32,
279/06, A01N 43/36, 43/86, 43/08, 43/10

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/01535

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

16. Januar 1997 (16.01.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02606

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Juni 1996 (17.06.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 23 471.5	28. Juni 1995 (28.06.95)	DE
196 02 524.9	25. Januar 1996 (25.01.96)	DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LIEB, Folker [DE/DE];
Alfred-Kubin-Strasse 1, D-51375 Leverkusen (DE).
HAGEMANN, Hermann [DE/DE]; Kandinskystrasse 52,
D-51375 Leverkusen (DE). WIDDIG, Arno [DE/DE];
Eifgenstrasse 8, D-51519 Odenthal (DE). RUTHER,
Michael [DE/DE]; Grabenstrasse 23, D-40789 Monheim
(DE). FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 23,
D-40789 Monheim (DE). BRETSCHNEIDER, Thomas
[DE/DE]; Talstrasse 29b, D-53797 Lohmar (DE). ERDE-
LEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, D-42799
Leichlingen (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike
[DE/DE]; Oberer Markenweg 85, D-56566 Neuwied
(DE). SANTEL, Hans-Joachim [DE/DE]; Grünstrasse9a, D-51371 Leverkusen (DE). DOLLINGER, Markus
[DE/DE]; Burscheiderstrasse 154b, D-51381 Leverkusen
(DE). GRAFF, Alan [DE/DE]; Im Schlag 16, D-51427
Bergisch Gladbach (DE). MENCKE, Norbert [DE/DE];
Grundermühle 2, D-51381 Leverkusen (DE). TURBERG,
Andreas [DE/DE]; Naheweg 19, D-40699 Erkrath (DE).
DAHMEN, Peter [DE/DE]; Altebrückerstrasse 63, D-41470
Neuss (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ,
HU, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK,
TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI
Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

(54) Title: 2,4,5-TRISUBSTITUTED PHENYLKETO-ENOLS FOR USE AS PESTICIDES AND HERBICIDES

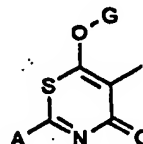
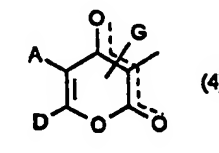
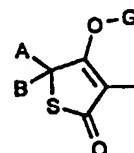
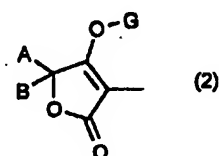
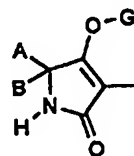
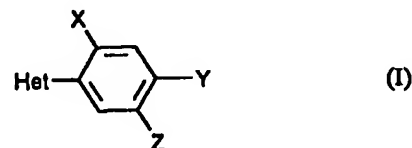
(54) Bezeichnung: 2,4,5-TRISUBSTITUIERTE PHENYLKETOENOLE ZUR VERWENDUNG ALS PESTIZIDE UND HERBIZIDE

(57) Abstract

The invention concerns novel phenyl-substituted cyclic keto-enols of formula (I) in which Het stands for one of the groups shown in which A, B, D, G, X, Y and Z have the meanings indicated in the description. Also disclosed are several processes and intermediate products for producing these compounds and their use as pest-control agents and herbicides.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue phenylsubstituierte cyclische Ketoenole der Formel (I), in welcher Het für eine der Gruppen (1), (2), (3), (4), (5) steht, worin A, B, D, G, X, Y und Z die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

2,4,5-TRISUBSTITUIERTE PHENYLKETOENOLE ZUR VERWENDUNG ALS PESTIZIDE UND HERBIZIDE

Die Erfindung betrifft neue phenylsubstituierte cyclische Ketoenole, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

Es ist bereits bekannt geworden, daß bestimmte phenylsubstituierte cyclische Ketoenole als Insektizide, Akarizide und/oder Herbizide wirksam sind.

Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften beschrieben (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095) synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

In EP-A-0 262 399 und GB-A-2 266 888 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist. Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599 und EP-A-415 211) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-A-442 077).

Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-442 073) sowie 1H-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, DE 44 40 594, WO 94/01 997 und WO 95/01 358).

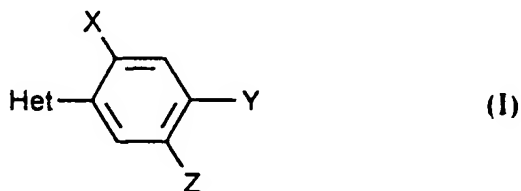
Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte Δ^3 -Dihydrofuran-2-on-Derivate herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. DE-A-4 014 420). Die Synthese der als Ausgangsverbindungen verwendeten Tetronsäurederivate (wie z.B. 3-(2-Methyl-phenyl)-4-hydroxy-5-(4-fluorphenyl)- Δ^3 -dihydrofuranon-(2)) ist ebenfalls in DE-A-4 014 420 beschrieben. Ähnlich strukturierte Verbindungen ohne Angabe einer insektiziden und/oder akariziden Wirksamkeit sind aus der Publikation Campbell et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76 bekannt. Weiterhin sind 3-Aryl- Δ^3 -dihydrofuranon-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften aus EP-A-528 156, EP-A 0 647 637 und WO 95/26345 bekannt.

Bestimmte, im Phenylring unsubstituierte Phenyl-pyron-Derivate sind bereits bekannt geworden (vgl. A.M. Chirazi, T. Kappe und E. Ziegler, Arch. Pharm. 309, 558 (1976) und K.-H. Boltze und K. Heidenbluth, Chem. Ber. 91, 2849), wobei für diese Verbindungen eine mögliche Verwendbarkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel nicht angegeben wird. Im Phenylring substituierte Phenyl-pyron-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften sind in EP-A-588 137 beschrieben.

Bestimmte, im Phenylring unsubstituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate sind bereits bekannt geworden (vgl. E. Ziegler und E. Steiner, Monatsh. 95, 147 (1964), R. Ketcham, T. Kappe und E. Ziegler, J. Heterocycl. Chem. 10, 223 (1973)), wobei für diese Verbindungen eine mögliche Anwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel nicht angegeben wird. Im Phenylring substituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate mit herbizider, akarizider und insektizider Wirkung sind in WO 94/14 785 beschrieben.

Die akarizide und insektizide Wirksamkeit und/oder Wirkungsbreite, und die Pflanzenverträglichkeit dieser Verbindungen, insbesondere gegenüber Kulturpflanzen, ist jedoch nicht immer ausreichend.

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I)



gefunden,

in welcher

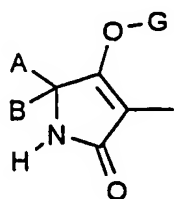
X für Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro steht,

Y für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro steht,

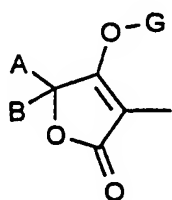
Z für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Hydroxy, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, Phenylthio, 5- bis 6-gliedriges Hetarylloxy, 5- bis 6-gliedriges Hetarylthio, Phenylalkyloxy oder Phenylalkylthio steht oder

5 Y und Z gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenen Cyclus stehen, wobei X eine der obengenannten Bedeutungen hat,

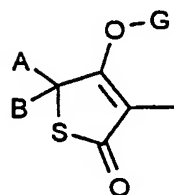
Het für eine der Gruppen



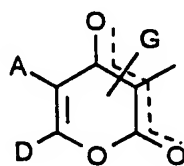
(1),



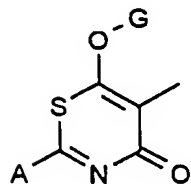
(2),



(3),



(4),



(5) steht,

worin

15 A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl, für jeweils gesättigtes oder ungesättigtes und gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,

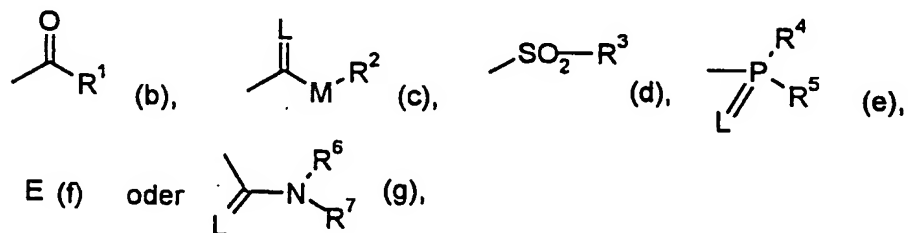
B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,

5 D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Heterocyclyl, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder

10 A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen jeweils gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



steht,

15 worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

20 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls

substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Het-
aryloxyalkyl steht,

5 R^2 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alke-
nyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegeben-
falls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

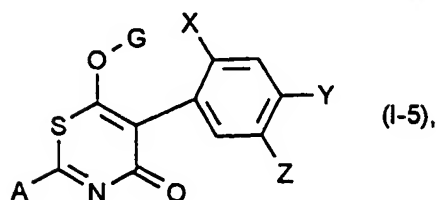
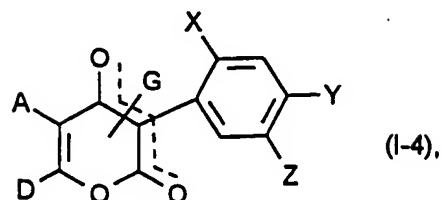
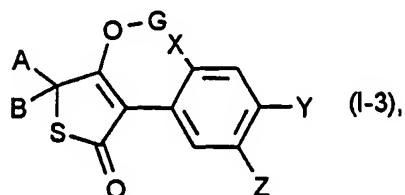
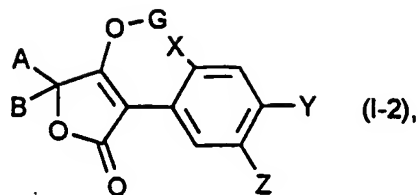
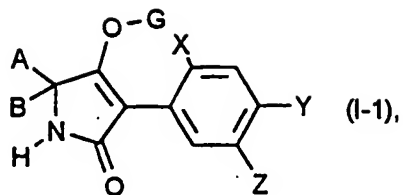
R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch
Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino,
Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegeben-
nenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

10 R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegeb-
enenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl,
Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phe-
nyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das
15 sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel
enthaltenden gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden.

Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der
Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische,
in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher
Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die
20 Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende
Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Ein-
fachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl
sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unter-
schiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

25 Unter Einbeziehung der Bedeutungen (1) bis (5) der Gruppe Het ergeben sich
folgende hauptsächliche Strukturen (I-1) bis (I-5):

- 6 -

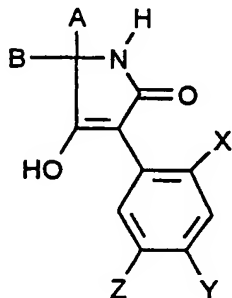


worin

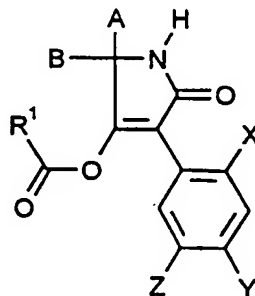
A, B, D, G, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben.

5 Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1-a) bis (I-1-g), wenn Het für die Gruppe (1) steht,

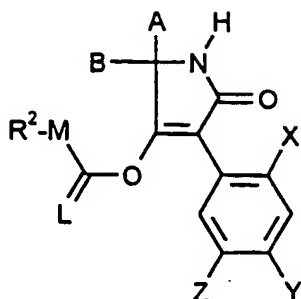
(I-1-a):



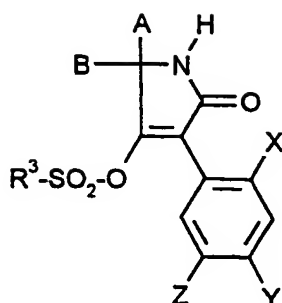
(I-1-b):



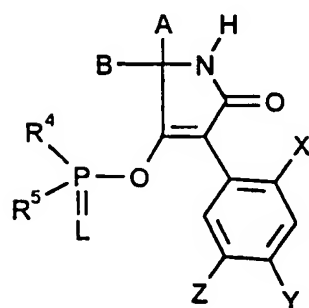
(I-1-c):



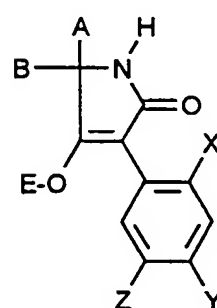
(I-1-d):



(I-1-e):

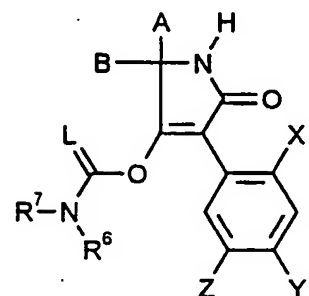


(I-1-f):



5

(I-1-g):

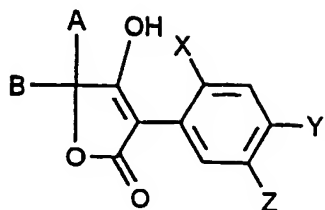


worin

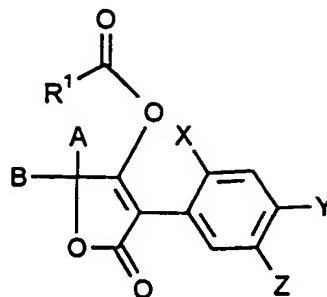
A, B, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

- 10 Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-2-a) bis (I-2-g), wenn Het für die Gruppe (2) steht,

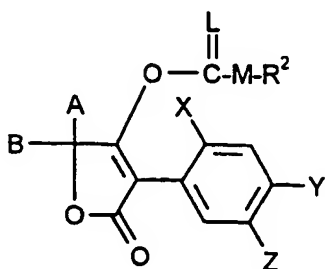
(I-2-a):



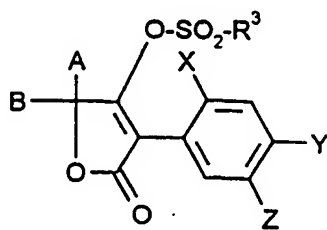
(I-2-b):



(I-2-c):

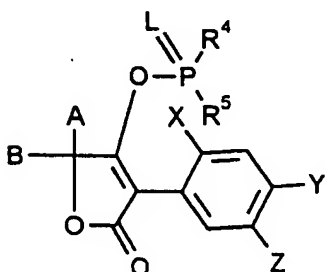


(I-2-d):

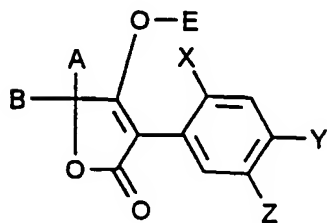


5

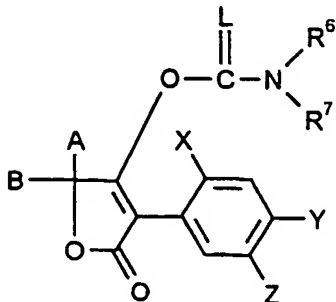
(I-2-e):



(I-2-f):



(I-2-g):

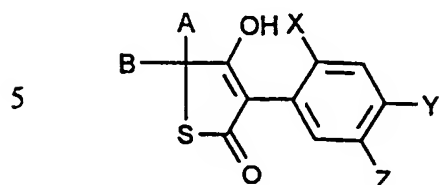


worin

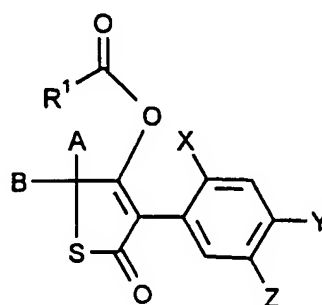
10 A, B, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-3-a) bis (I-3-g), wenn Het für die Gruppe (3) steht,

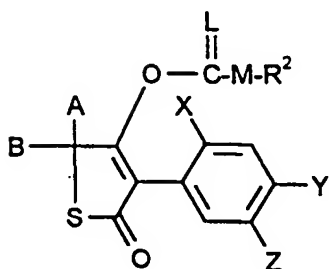
(I-3-a):



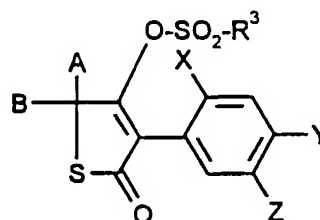
(I-3-b):



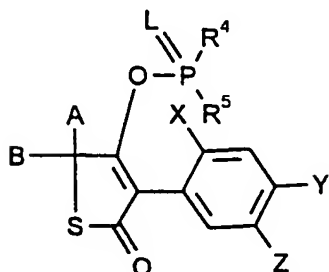
(I-3-c):



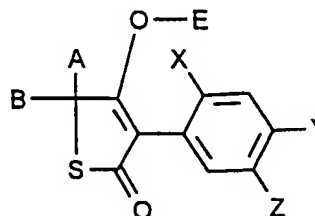
(I-3-d):



(I-3-e):

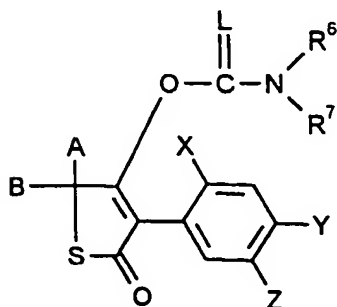


(I-3-f):



10

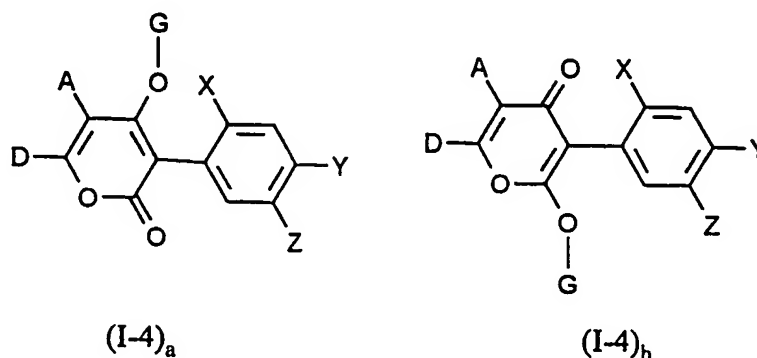
(I-3-g):



worin

A, B, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutung besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-4) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-4)_a und (I-4)_b vorliegen,



was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-4) zum Ausdruck gebracht werden soll.

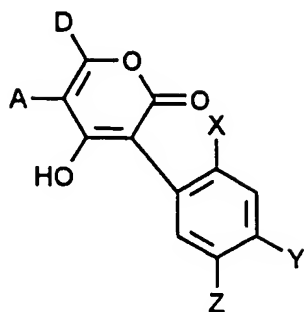
Die Verbindungen der Formeln (I-4)_a und (I-4)_b können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-4)_a und (I-4)_b lassen sich gegebenenfalls in an sich bekannter Weise durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, daß die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

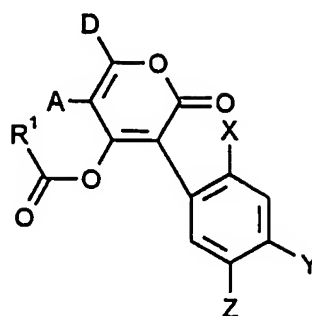
Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-4-a) bis (I-4-g), wenn Het für die Gruppe (4) steht,

- 11 -

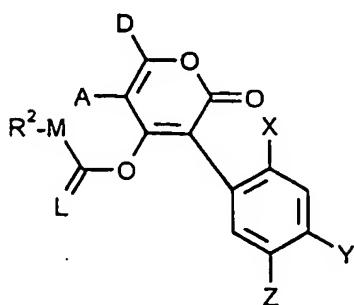
(I-4-a):



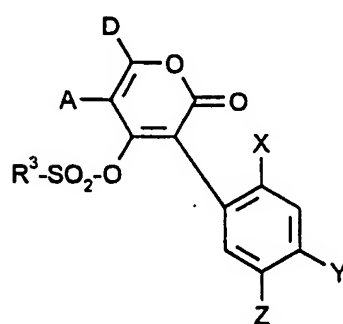
(I-4-b):



(I-4-c):

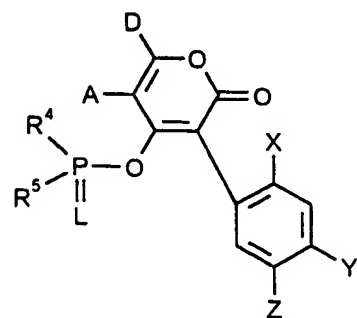


(I-4-d):

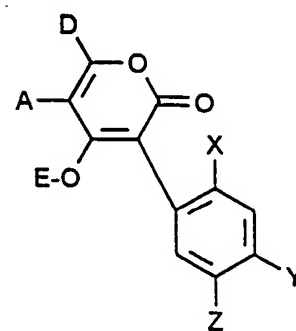


5

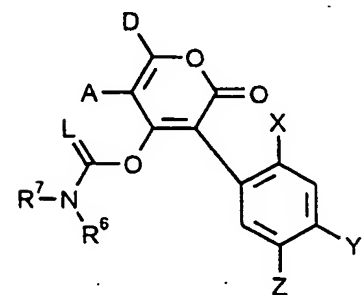
(I-4-e):



(I-4-f):



(I-4-g):

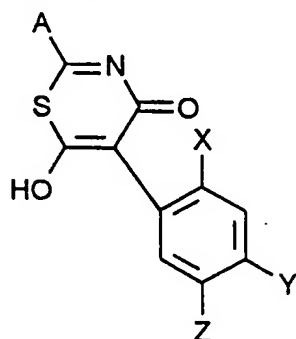


worin

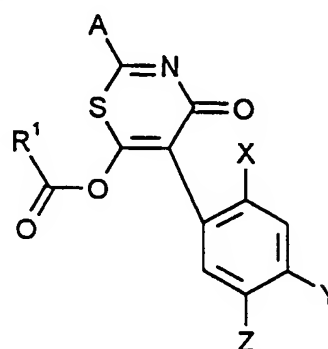
A, D, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-5-a) bis (I-5-g), wenn Het für die Gruppe (5) steht,

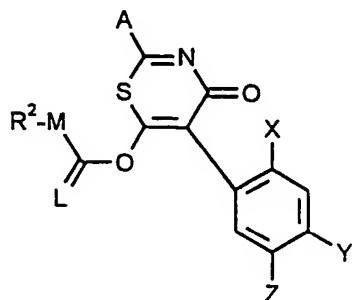
(I-5-a):



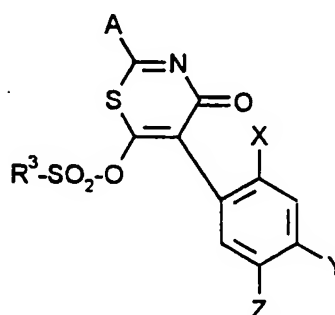
(I-5-b):



(I-5-c):

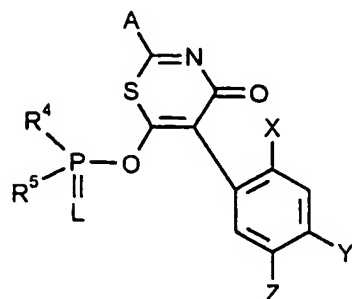


(I-5-d):

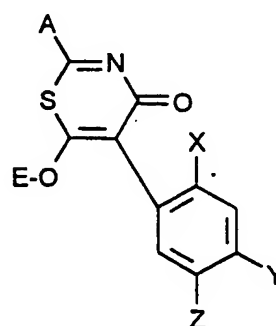


10

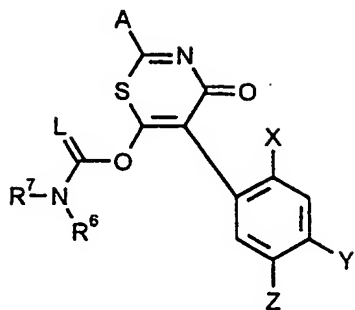
(I-5-e):



(I-5-f):



(I-5-g):

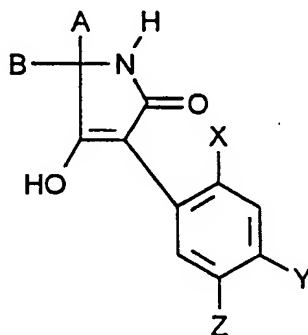


worin

5 A, E, L, M, X, Y, Z, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

(A) Man erhält Verbindungen der Formel (I-1-a)



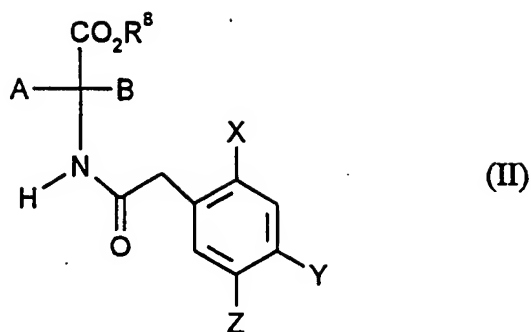
(I-1-a)

10 in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man

Verbindungen der Formel (II)



in welcher

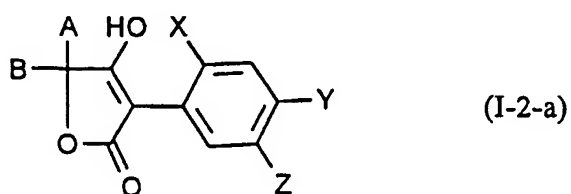
A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

5 R^8 für Alkyl (bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl) steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

(B) Außerdem wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (I-2-a)



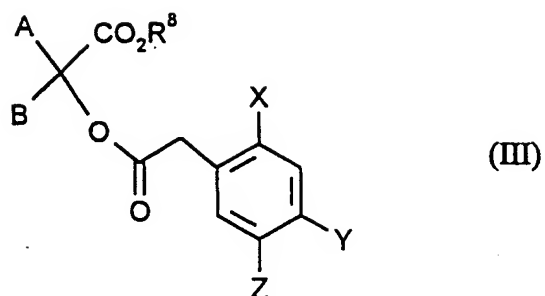
10 in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (III)

- 15 -



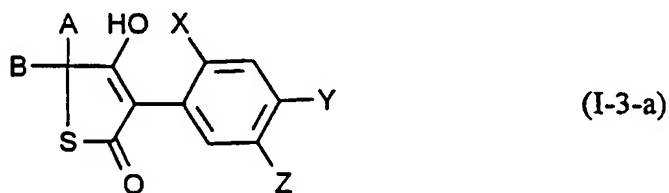
in welcher

A, B, X, Y, Z und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

5

(C) Weiterhin wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (I-3-a)



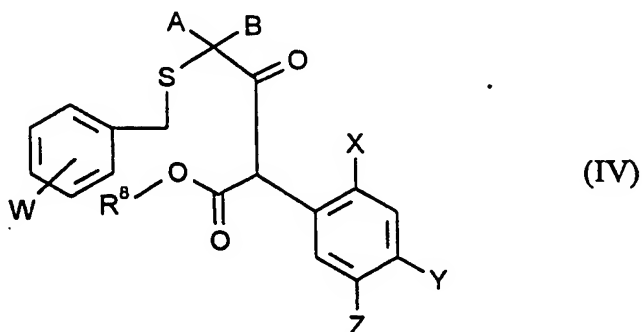
in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (IV)



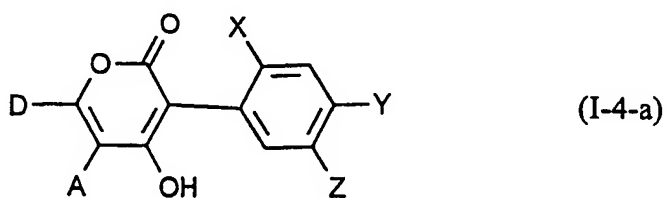
in welcher

A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

W für Wasserstoff, Halogen, Alkyl (bevorzugt C₁-C₆-Alkyl) oder Alkoxy (bevorzugt C₁-C₈-Alkoxy) steht,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert.

(D) Weiterhin wurde gefunden, daß man die Verbindungen der Formel (I-4-a)



in welcher

A, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 erhält, wenn man

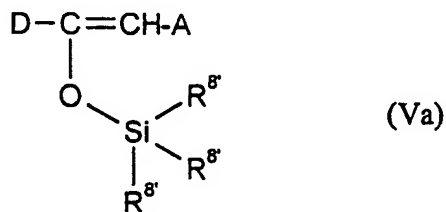
Verbindungen der Formel (V)



in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 oder deren Silylenolether der Formel (Va)



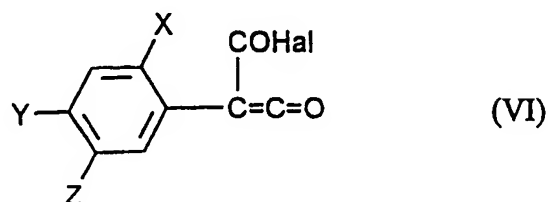
in welcher

A und D die oben genannte Bedeutung haben und

R^8 für Alkyl (bevorzugt Methyl) steht,

mit Verbindungen der Formel (VI)

5



in welcher

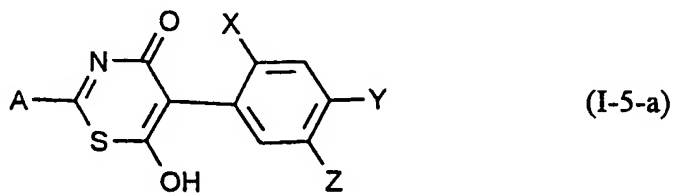
X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (vorzugsweise für Chlor oder Brom) steht,

10

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

(E) Weiterhin wurde gefunden, daß man die Verbindungen der Formel (I-5-a)



in welcher

A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

erhält, wenn man Verbindungen der Formel (VII)

- 18 -

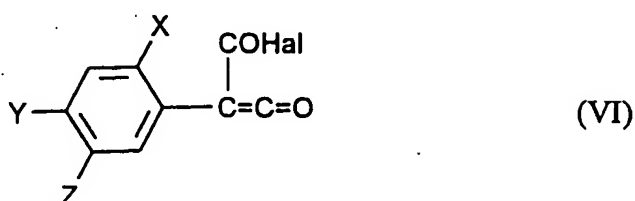


in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Verbindungen der Formel (VI)

5



in welcher

Hal, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

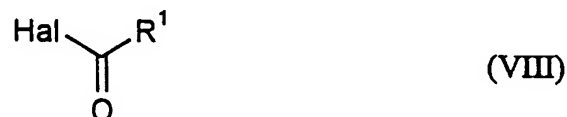
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

10 Außerdem wurde gefunden,

(F) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-b) bis (I-5-b), in welchen A, B, D, R¹, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-5-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

α) mit Säurehalogeniden der Formel (VIII)



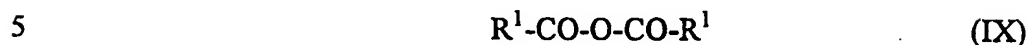
in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

oder

β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IX)



in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt;

10 (G) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-5-c), in welchen A, B, D, R^2 , M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-5-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

15 mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (X)



in welcher

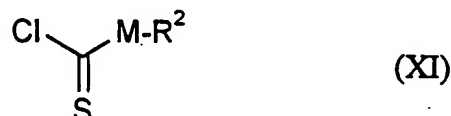
R^2 und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt;

(H) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-5-c), in welchen A, B, D, R^2 , M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen

haben und L für Schwefel steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-5-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

- 5 α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XI)



in welcher

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt

oder

- β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (XII)



15 in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt,

- 20 (I) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-d) bis (I-5-d), in welchen A, B, D, R³, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a)

bis (I-5-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XIII)



5 in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

10 (J) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-e) bis (I-5-e), in welchen A, B, D, L, R^4 , R^5 , X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (XIV)

15



in welcher

L, R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

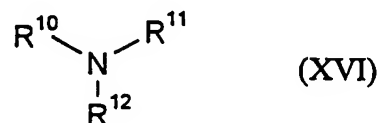
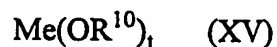
20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(K) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-f) bis (I-5-f), in welchen A, B, D, E, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen

haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XV) oder (XVI)

5



in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),

10

t für die Zahl 1 oder 2 und

R^{10} , R^{11} , R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl) stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

15

(L) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-g) bis (I-5-g), in welchen A, B, D, L, R^6 , R^7 , X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-5-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XVII)

20

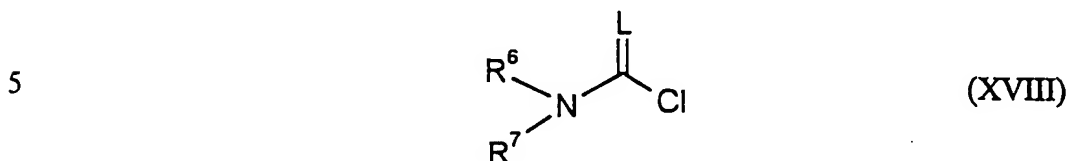


in welcher

R^6 und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt oder

- B) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XVIII)



in welcher

L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umgesetzt.

- 10 Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide, Akarizide und Herbizide aufweisen und darüber hinaus sehr gut pflanzenverträglich, insbesondere gegenüber Kulturpflanzen, sind.

- 15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

X steht bevorzugt für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro,

20 Y steht bevorzugt für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro,

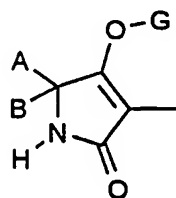
Z steht bevorzugt für Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Hydroxy, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenoxy,

25

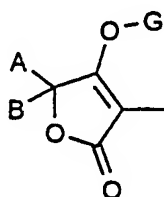
Phenylthio, Thiazolyloxy, Pyridinyloxy, Pyrimidyloxy, Pyrazolyloxy, Phenyl-C₁-C₄-alkyloxy oder Phenyl-C₁-C₇-alkylthio oder

5 Y und Z stehen bevorzugt gemeinsam für ein gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder C₃-C₄-Alkendiyl, in welchen gegebenenfalls ein bis drei Glieder durch Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder eine Carbonylgruppe unabhängig voneinander ersetzt sein können, wobei X eine der obengenannten Bedeutungen hat.

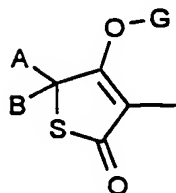
Het steht bevorzugt für eine der Gruppen



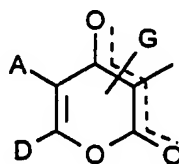
(1),



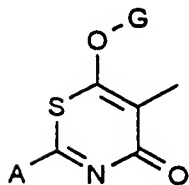
(2),



(3),



(4),



(5)

15 A steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder C₁-C₁₀-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Naphthyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, Naphthyl-C₁-C₆-alkyl oder Hetaryl mit

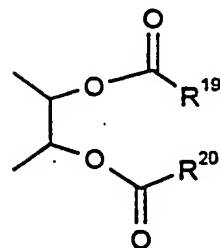
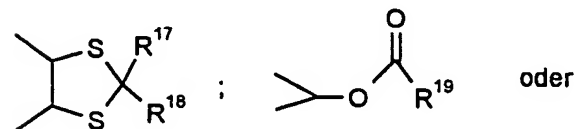
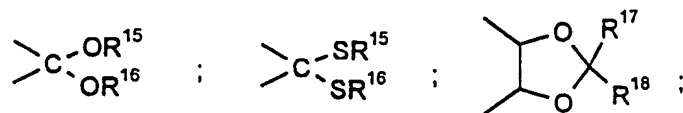
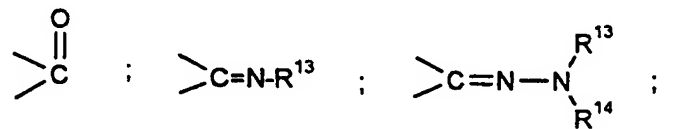
5 oder 6 Ringatomen und ein bis drei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff.

- B steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder
- 5 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkenyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder
- 10 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für C₅-C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl-, oder durch eine Alkylendioxy- oder durch eine Alkylendithioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis
- 15 achtgliedrigen Ring bildet oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind stehen bevorzugt für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl, in dem zwei Substituenten gemeinsam mit Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils
- 20 gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl, C₃-C₆-Alkendiyl oder C₄-C₆-Alkandiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
- D steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-
- 25 C₂-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl oder C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls
- 30 durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 bis 6 Ringatomen und ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff,

Schwefel und Stickstoff, Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Hetaryl-C₁-C₆-alkyl mit 5 bis 6 Ringatomen und ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff oder

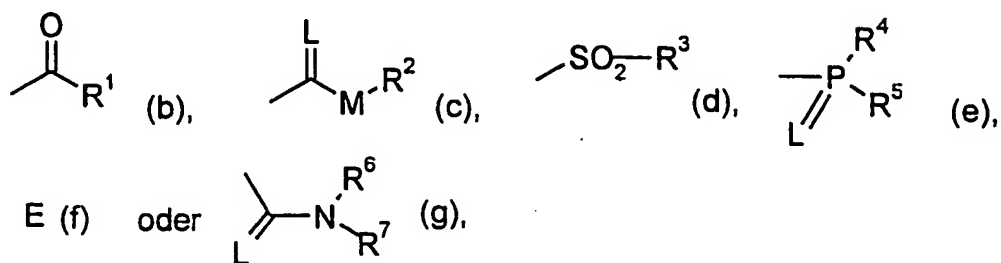
- 5 A und D stehen gemeinsam bevorzugt für eine C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alken-
diyl- oder C₄-C₆-Alkadiendiylgruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls
eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche
jeweils gegebenenfalls substituiert sind durch Halogen oder jeweils gegeb-
enenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-
Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy oder durch eine wei-
10 tere, einen ankondensierten Ring bildende C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alken-
diyl- oder C₄-C₆-Alkadiendiylgruppe, in welchen gegebenenfalls jeweils
eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche
gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sind, oder

- 15 A und D stehen gemeinsam für eine C₃-C₆-Alkandiyl- oder C₃-C₆-Alkendiyl-
gruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen



enthalten ist.

G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

5 L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

10 R¹ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

15 für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

20 für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff,

für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl oder

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff.

5 R² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder

10 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

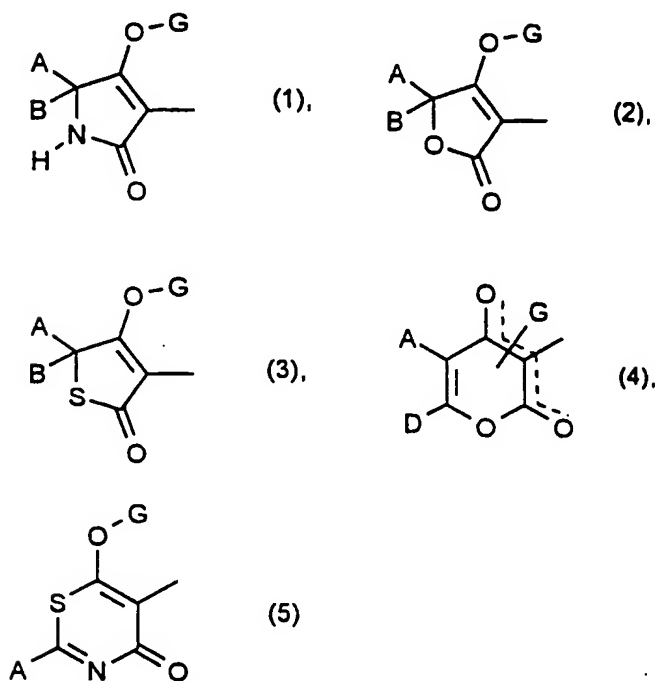
15 R³ steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

20 R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkyl-amino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio oder C₃-C₈-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

25 R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder
30 Schwefel ersetzt ist.

- 5 R^{13} steht bevorzugt für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy, für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_8 -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkoxy.
- 10 R^{14} steht bevorzugt für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl oder
- 10 R^{13} und R^{14} stehen gemeinsam bevorzugt für C_4 - C_6 -Alkandiyl.
- 15 R^{15} und R^{16} sind gleich oder verschieden und stehen bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl oder
- 15 R^{15} und R^{16} stehen gemeinsam bevorzugt für einen C_2 - C_4 -Alkandiylrest, der gegebenenfalls durch C_1 - C_6 -Alkyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.
- 20 R^{17} und R^{18} stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder
- 25 R^{17} und R^{18} stehen gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_5 - C_7 -Cycloalkyl, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
- 25 R^{19} und R^{20} stehen unabhängig voneinander bevorzugt für C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Alkylamino, C_3 - C_{10} -Alkenylamino, Di- $(C_1$ - C_{10} -alkyl)amino oder Di- $(C_3$ - C_{10} -alkenyl)amino.
- X steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkyl, C_1 - C_2 -Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro,

- Y steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro,
- 5 Z steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Hydroxy, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Haloalkyl, C₁-C₂-Haloalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenoxy oder Benzyloxy, oder
- 10 Y und Z stehen besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder C₃-C₄-Alkendiyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Glieder durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff unabhängig voneinander ersetzt sein können, wobei X eine der obengenannten Bedeutungen hat.
- 15 Het steht besonders bevorzugt für eine der Gruppen



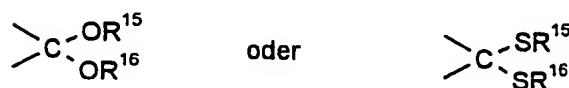
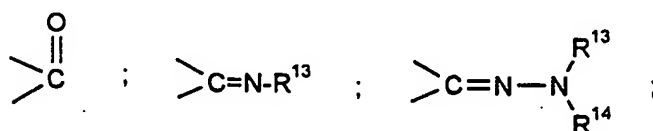
- A steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₈-Alkylthio-

- 5 C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Thiazolyl, Thienyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl.
- B steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder
- 10 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl
- 15 substituiert sind oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C₅-C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxy- oder durch eine Alkylendithiol-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen
- 20 weiteren fünf- bis siebengliedrigen Ring bildet oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl, in dem zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden
- 25 sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl, C₃-C₅-Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
- D steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-
- 30

Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl, Triazolyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder

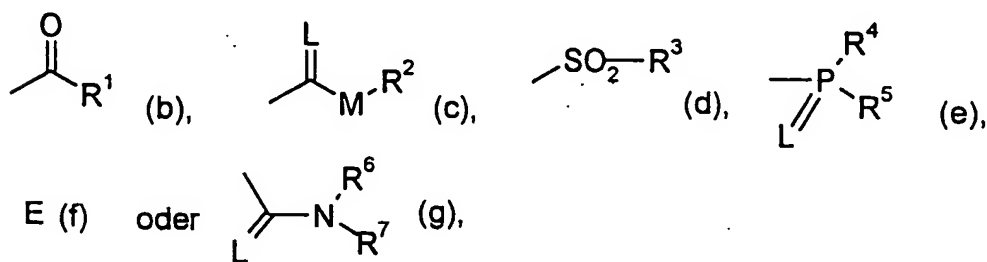
A und D stehen gemeinsam besonders bevorzugt für eine C₃-C₅-Alkandiyl- oder C₃-C₅-Alkendiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls substituiert sind durch Fluor, Chlor oder durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy oder

worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen:



enthalten ist;

G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

5 R¹ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt
10 sind,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

15 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl.

20 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₅-alkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₅-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₅-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₅-alkyl.

25 R² steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder

5 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R³ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

10 R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio oder C₃-C₄-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

20 R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

25 R¹³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Fluor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder für jeweils gegebenenfalls durch
30 Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl oder Phenyl-C₁-C₂-alkyloxy.

R¹⁴ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₆-alkyl oder

R¹³ und R¹⁴ stehen gemeinsam besonders bevorzugt für C₄-C₆-Alkandiyl.

R¹⁵ und R¹⁶ sind gleich oder verschieden und stehen besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl oder

5 R¹⁵ und R¹⁶ stehen zusammen besonders bevorzugt für einen C₂-C₃-Alkandiylrest, der gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder durch gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.

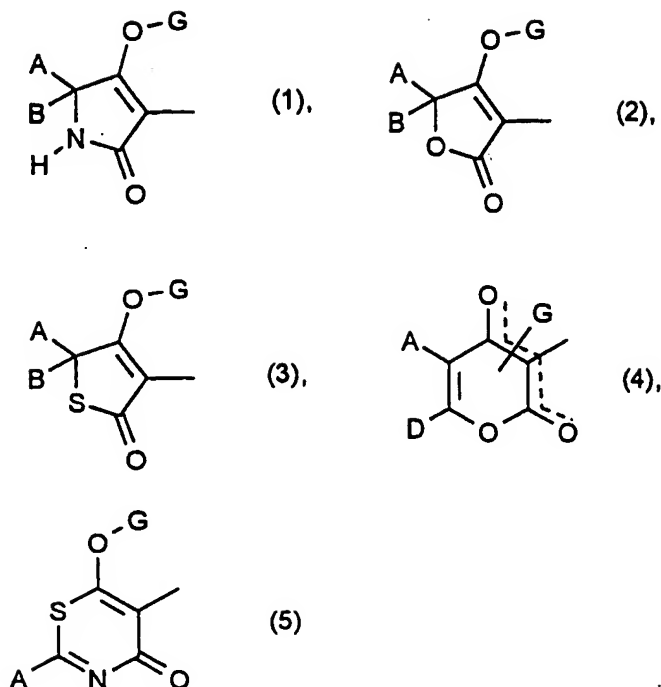
10 X steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, iso-Butyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Cyano oder Nitro,

15 Y steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Cyano oder Nitro,

20 Z steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, iso-Butyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Cyano oder Nitro, oder

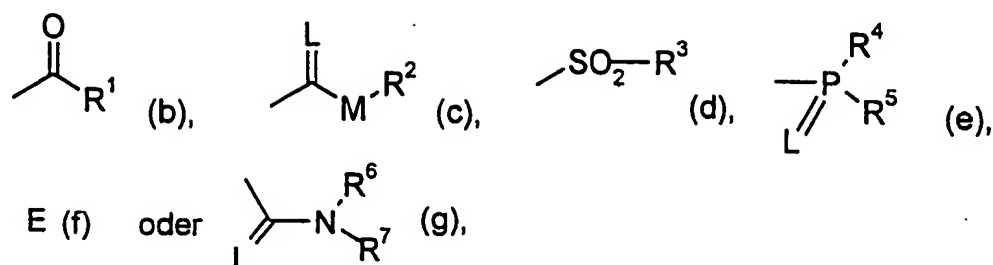
25 Y und Z stehen ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy oder Trifluormethyl substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl, in welchem gegebenenfalls zwei nicht direkt benachbarte Glieder durch Sauerstoff ersetzt sind, wobei X eine der oben genannten Bedeutungen hat.

Het steht ganz besonders bevorzugt für eine der Gruppen



- 5 A steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Pyridyl oder Benzyl.
- 10 B steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder
- 15 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl
- 20 substituiert sind oder

- 5 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C₅-C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxy-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet oder
- 10 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl, in dem zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für C₃-C₄-Alkandiyl, C₃-C₄-Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
- 15 D steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkynyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl,
- 20 Furanyl, Pyridyl, Thienyl oder Benzyl,
- oder
- 25 A und D stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für eine C₃-C₅-Alkandiyl- oder C₃-C₅-Alkendiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy substituiert sind.
- G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

5 M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

10 R¹ steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder iso-Propoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

15 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Benzyl,

20 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyloxy- C_1 - C_4 -alkyl, Pyrimidyloxy- C_1 - C_4 -alkyl oder Thiazolyloxy- C_1 - C_4 -alkyl.

5 R^2 steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_{14} -Alkyl, C_2 - C_{14} -Alkenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl oder Poly- C_1 - C_4 -alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl,

10 oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

15 R^3 steht ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, tert.-Butyl, oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

20 R^4 und R^5 stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di-(C_1 - C_4 -alkyl)amino oder C_1 - C_4 -Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

25 R^6 und R^7 stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_3 - C_4 -Alkenyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_2 - C_4 -alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C_5 - C_6 -Alkylrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

30

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

- 5 Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

- 10 Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

- 15 Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-a) genannt:

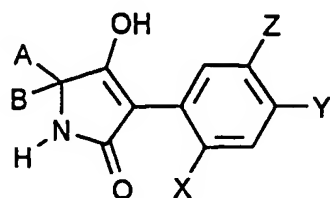

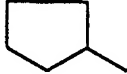
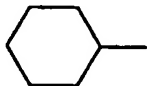


Tabelle 1 $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $Z = CH_3$

A	B
CH_3	H
C_2H_5	H
C_3H_7	H
i- C_3H_7	H
C_4H_9	H
i- C_4H_9	H
s- C_4H_9	H
t- C_4H_9	H
CH_3	CH_3
C_2H_5	CH_3
C_3H_7	CH_3
i- C_3H_7	CH_3
C_4H_9	CH_3
i- C_4H_9	CH_3
s- C_4H_9	CH_3

Fortsetzung Tabelle 1:

A	B
$t\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3
C_2H_5	C_2H_5
C_3H_7	C_3H_7
	CH_3
	CH_3
	CH_3
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	
$\text{-CH}_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHC}_2\text{H}_5\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHC}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHi-C}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHOCH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	

Fortsetzung Tabelle 1:

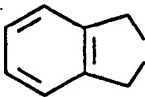
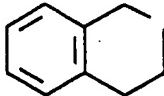
A	B
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_2\text{H}_5-(\text{CH}_2)_2-$
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHiO}-\text{C}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$
	$-\text{CH}_2-(\text{CHCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$
	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}- \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \end{array}$
	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH} \qquad \qquad \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \qquad \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_4 \end{array}$
	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH} \qquad \qquad \text{CH}-(\text{CH}_2)_2- \\ \qquad \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_3 \end{array}$
	
	

Tabelle 2: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 1 mit
 $\text{X} = \text{CH}_3$; $\text{Y} = \text{Cl}$; $\text{Z} = \text{CH}_3$

Tabelle 3: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 1 mit
 $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{Y} = \text{Cl}$; $\text{Z} = \text{Cl}$

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-2-a) genannt:

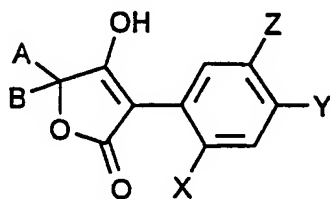

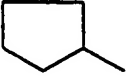
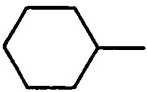


Tabelle 4 $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $Z = CH_3$

A	B
CH_3	H
C_2H_5	H
C_3H_7	H
i- C_3H_7	H
C_4H_9	H
i- C_4H_9	H
s- C_4H_9	H
t- C_4H_9	H
CH_3	CH_3
C_2H_5	CH_3
C_3H_7	CH_3
i- C_3H_7	CH_3
C_4H_9	CH_3
i- C_4H_9	CH_3
s- C_4H_9	CH_3

Fortsetzung Tabelle 4:

A	B
$t\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3
C_2H_5	C_2H_5
C_3H_7	C_3H_7
	CH_3
	CH_3
	CH_3
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	
$\text{-CH}_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHC}_2\text{H}_5\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHC}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHi-C}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	
$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHOCH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$	

Fortsetzung Tabelle 4:

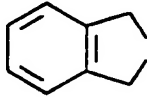
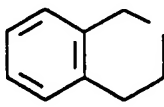
A	B
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_2\text{H}_5-(\text{CH}_2)_2-$
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHiO}-\text{C}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$
	$-\text{CH}_2-(\text{CHCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$
	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}- \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \end{array}$
	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_4 \end{array}$
	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2- \\ \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_3 \end{array}$
	
	

Tabelle 5: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 4 mit
 $\text{X} = \text{CH}_3$; $\text{Y} = \text{Cl}$; $\text{Z} = \text{CH}_3$

Tabelle 6: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 4 mit
 $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{Y} = \text{Cl}$; $\text{Z} = \text{Cl}$

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-3-a) genannt:

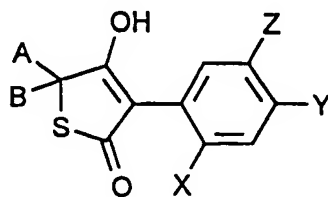

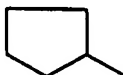
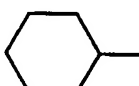


Tabelle 7 $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $Z = CH_3$

A	B
CH_3	H
C_2H_5	H
C_3H_7	H
i- C_3H_7	H
C_4H_9	H
i- C_4H_9	H
s- C_4H_9	H
t- C_4H_9	H
CH_3	CH_3
C_2H_5	CH_3
C_3H_7	CH_3
i- C_3H_7	CH_3
C_4H_9	CH_3
i- C_4H_9	CH_3
s- C_4H_9	CH_3

Fortsetzung Tabelle 7:

A	B
t-C ₄ H ₉	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ -
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
	CH ₃
	CH ₃
	CH ₃
-(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₄ -	
-(CH ₂) ₅ -	
-(CH ₂) ₆ -	
-(CH ₂) ₇ -	
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -	
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	

Fortsetzung Tabelle 7:

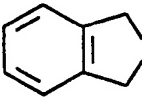
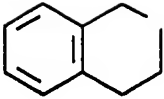
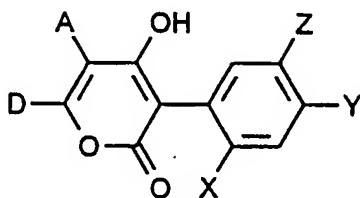
A	B
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_2\text{H}_5-(\text{CH}_2)_2-$
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHiO}-\text{C}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$
	$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$
	$-\text{CH}_2-(\text{CHCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$
	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}- \\ \qquad \qquad \\ \text{---CH}_2\text{---} \end{array}$
	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH} \text{---} \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \qquad \qquad \\ \text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---} \end{array}$
	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH} \text{---} \text{CH}-(\text{CH}_2)_2- \\ \qquad \qquad \\ \text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---} \end{array}$
	
	

Tabelle 8: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 7 mit
 $\text{X} = \text{CH}_3$; $\text{Y} = \text{Cl}$; $\text{Z} = \text{CH}_3$

Tabelle 9: A und B haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 7 mit
 $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{Y} = \text{Cl}$; $\text{Z} = \text{Cl}$

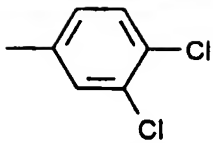
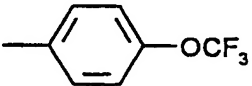

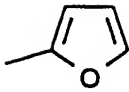
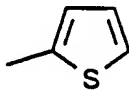
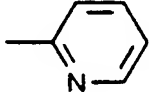
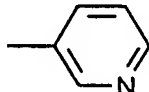
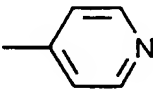
Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-4-a) genannt:

Tabelle 10 $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $Z = CH_3$



A	D
H	CH_3
H	$C(CH_3)_3$
H	$C(CH_3)_2CH_2Cl$
CH_3	CH_3
CH_3	$CH_2CHCH_3CH_2CH_3$
H	$CH=C(CH_3)_2$
CH_3	
CH_3	
CH_3	

Fortsetzung Tabelle 10:

A	D
CH ₃	
CH ₃	
	CH ₃
H	
CH ₃	
CH ₃	
CH ₃	
CH ₃	

Fortsetzung Tabelle 10:

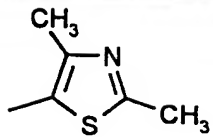
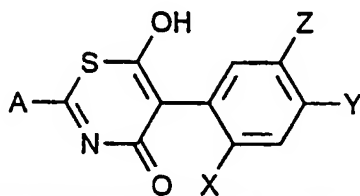
A	D
H	
CH ₃	C ₅ H ₉
CH ₃	C ₃ H ₅
H	C ₃ H ₄ Cl
(CH ₂) ₃	
(CH ₂) ₄	
C(CH ₃) ₂ OC(CH ₃) ₂	

Tabelle 11: A und D haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 10 mit
X = CH₃ ; Y = Cl ; Z = CH₃

Tabelle 12: A und D haben die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 10 mit
X = Cl ; Y = Cl ; Z = Cl

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-5-a) genannt:

Tabelle 13 $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $Z = CH_3$

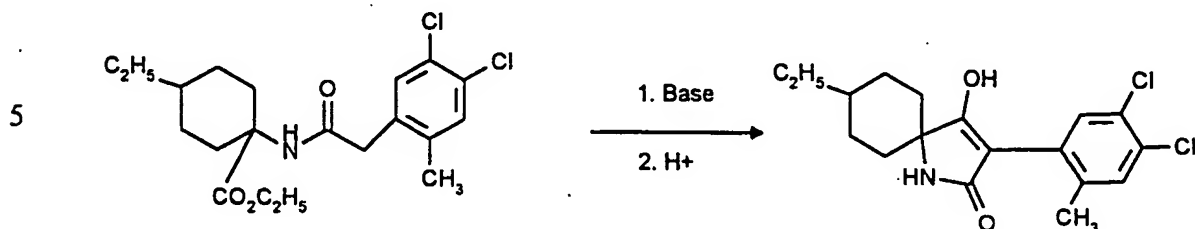


A
CH_3
$CH(CH_3)_2$

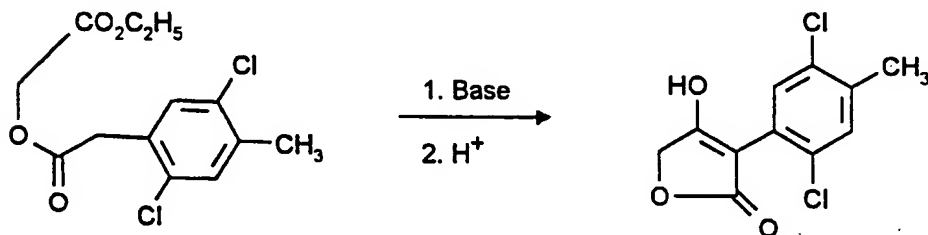
Tabelle 14: A hat die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 13 mit
 $X = CH_3$; $Y = Cl$; $Z = CH_3$

Tabelle 15: A hat die gleiche Bedeutung wie in Tabelle 13 mit
 $X = Cl$; $Y = Cl$; $Z = Cl$

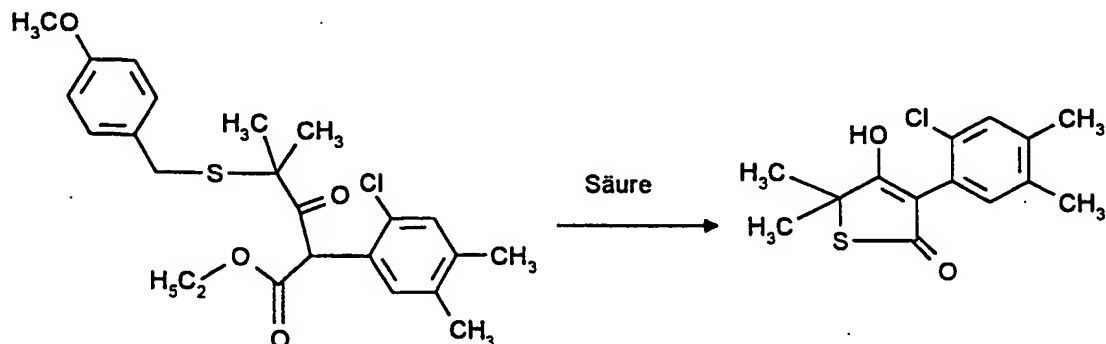
Verwendet man gemäß Verfahren (A) N-[(4,5-Dichlor-2-methyl)-phenylacetyl]-1-amino-4-ethyl-cyclohexan-carbonsäureethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man gemäß Verfahren (B) O-[(2,5-Dichlor-4-methyl)-phenylacetyl]-hydroxyessigsäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

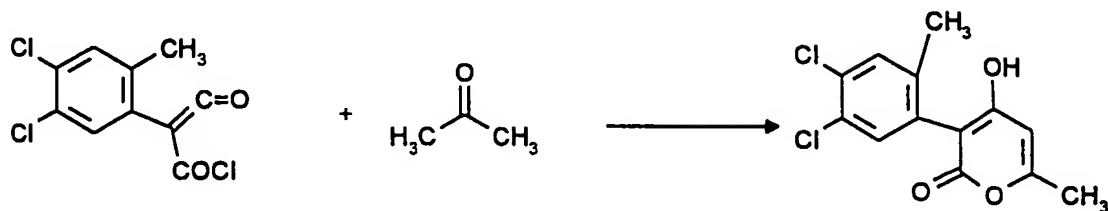


10 Verwendet man gemäß Verfahren (C) 2-[(2-Chlor-4,5-dimethyl)-phenyl]-4-(4-methoxy)-benzylmercapto-4-methyl-3-oxo-valeriansäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

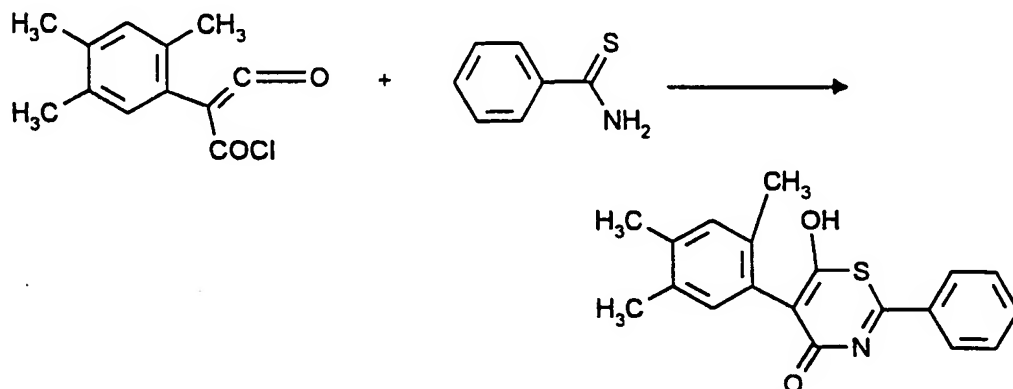


15 Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D) (Chlorcarbonyl)-2-[(4,5-Dichlor-2-methyl)-phenyl]-keten und Aceton als Ausgangsverbindungen, so kann

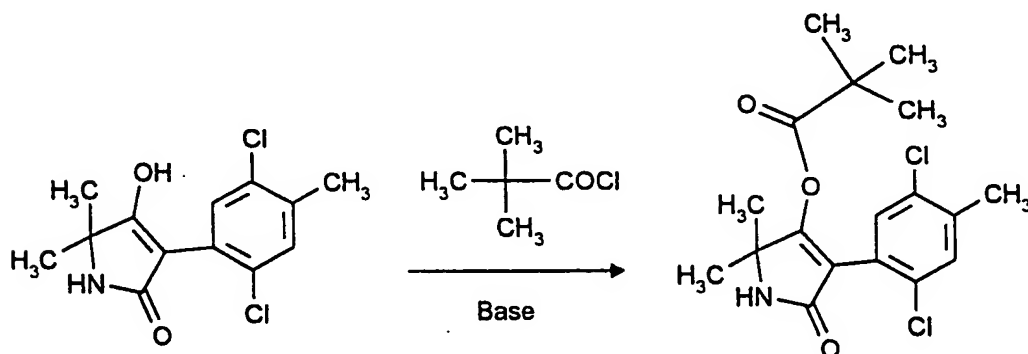
der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:



5 Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (E) (Chlorcarbonyl)-2-[(2,4,5-Trimethyl)-phenyl]-keten und Thiobenzamid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

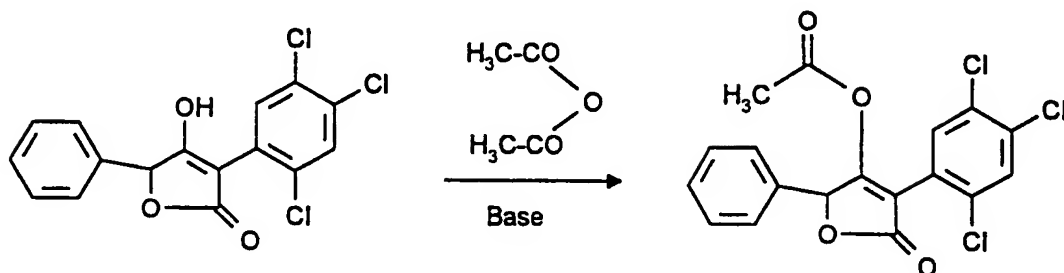


10 Verwendet man gemäß Verfahren (Fα) 3-[(2,5-Dichlor-4-methyl)-phenyl]-5,5-dimethyl-pyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

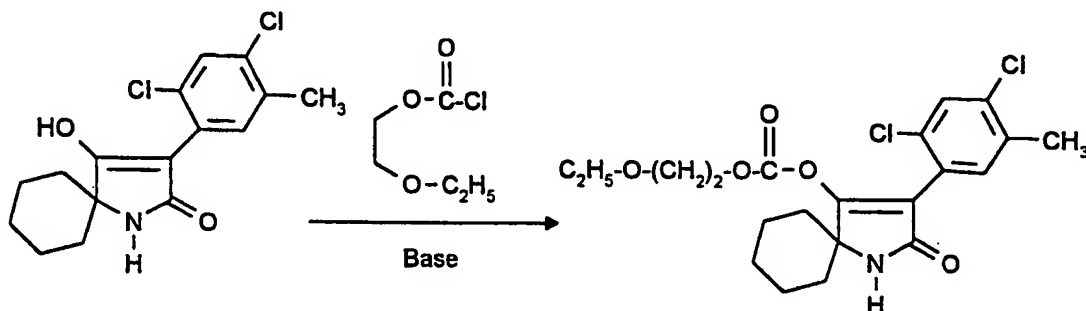


15 Verwendet man gemäß Verfahren (F) (Variante β) 3-[(2,4,5-Trichlor)-phenyl]-4-hydroxy-5-phenyl-Δ³-dihydrofuran-2-on und Acetanhydrid als Ausgangsverbindun-

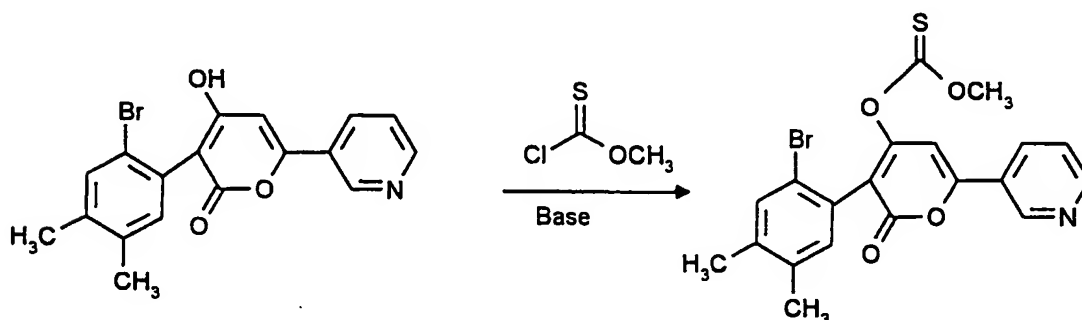
gen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



5 Verwendet man gemäß Verfahren (G) 8-[(2,4-Dichlor-5-methyl)-phenyl]-5,5-pentamethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

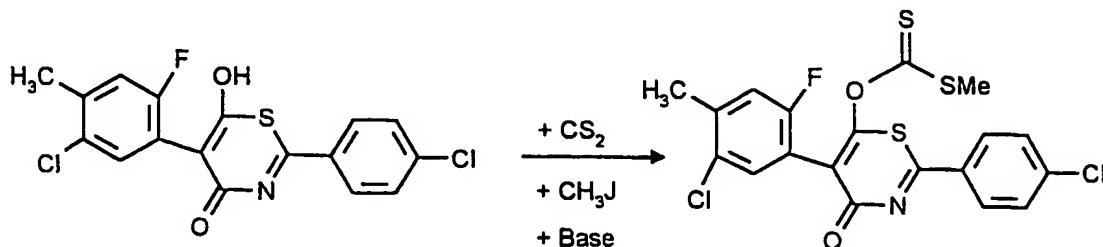


10 Verwendet man gemäß Verfahren (H), (Variante α) 3-[(2-Brom-4,5-dimethyl)-phenyl]-4-hydroxy-6-(3-pyridyl)-pyron und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:



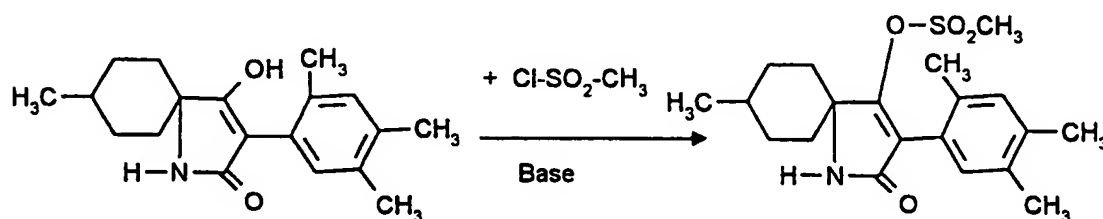
15 Verwendet man gemäß Verfahren (H), (Variante β) 5-[(5-Chlor-2-fluor-4-methyl)-phenyl]-6-hydroxy-2-(4-chlorphenyl)-thiazin-4-on, Schwefelkohlenstoff und Me-

thylidid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:



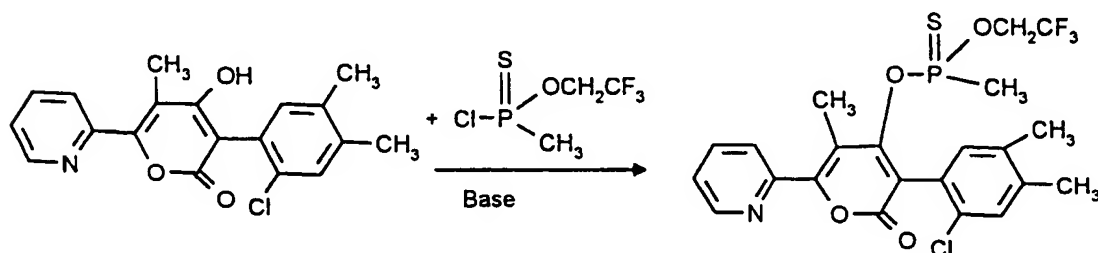
5

Verwendet man gemäß Verfahren (I) 2-[(2,4,5-Trimethyl)-phenyl]-5,5[-(3-methyl)-pentamethylen]-pyrrolidin-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



10

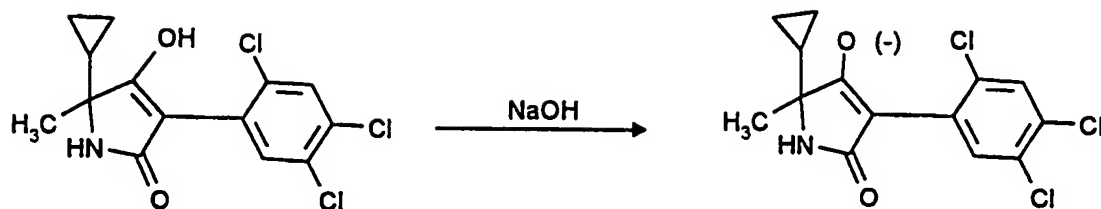
Verwendet man gemäß Verfahren (J) 2-[(2-Chlor-4,5-dimethyl)-phenyl]-4-hydroxy-5-methyl-6-(2-pyridyl)-pyron und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluor-ethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



15

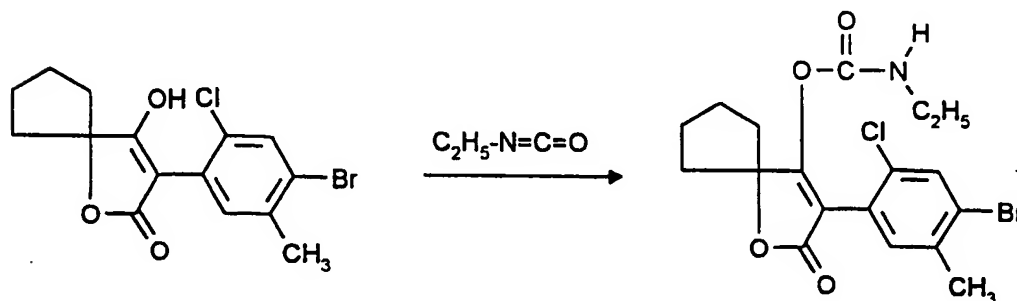
Verwendet man gemäß Verfahren (K) 3-[(2,4,5-Trichlor)-phenyl]-5-cyclopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Na(+)



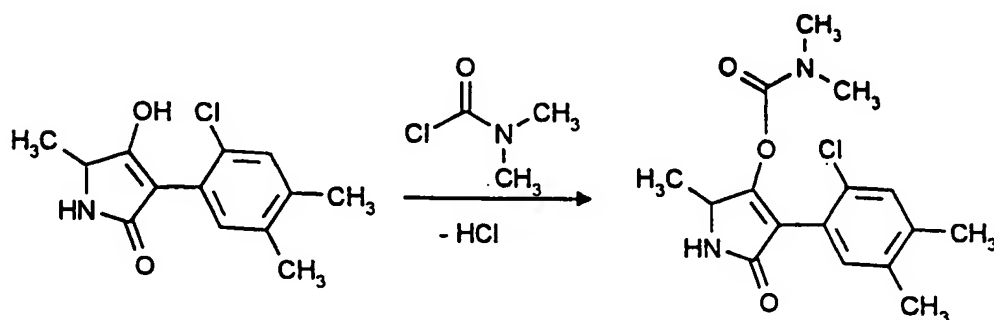
Verwendet man gemäß Verfahren (L) (Variante α) 3-[(2-Chlor-4-brom-5-methyl)-phenyl]-4-hydroxy-5,5-tetramethylen- Δ^3 -dihydro-furan-2-on und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

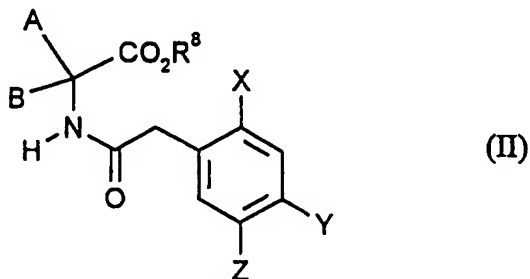


Verwendet man gemäß Verfahren (L) (Variante β) 3-[(2-Chlor-4,5-dimethyl)-phenyl]-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

10



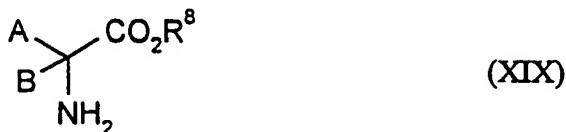
Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)



in welcher

- 5 A, B, X, Y, Z und R^8 die oben angegebene Bedeutungen haben,
sind neu.

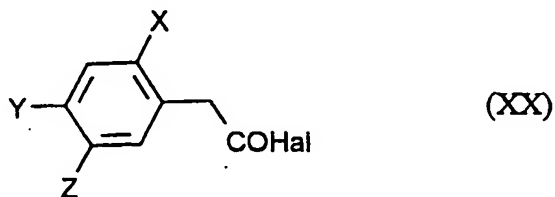
Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man Aminosäurederivate der Formel (XIX)



- 10 in welcher

A, B und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenyllessigsäurehalogeniden der Formel (XX)



in welcher

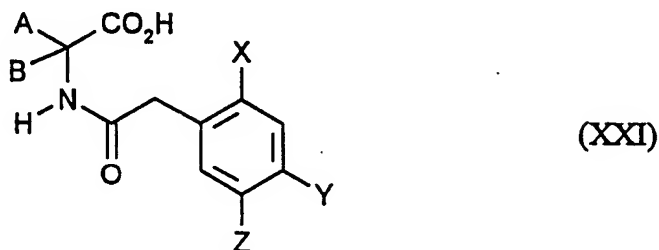
- 15 X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968)

oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XXI)

5



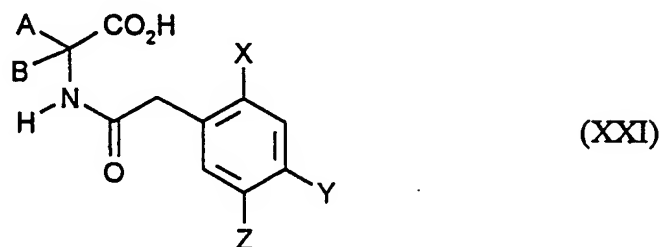
in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Die Verbindungen der Formel (XXI)

10



in welcher

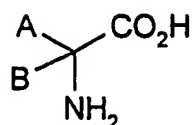
A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

15

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXI), wenn man Aminosäuren der Formel (XXII)

- 61 -



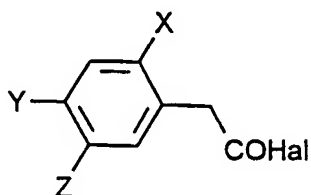
(XXII)

in welcher

A und B die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenyllessigsäurehalogeniden der Formel (XX)

5



(XX)

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

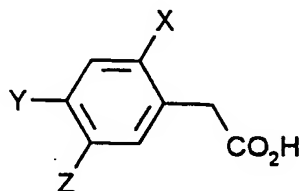
10

nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

Die Verbindungen der Formel (XX) sind teilweise neu und lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XX) beispielsweise, indem man substituierte Phenyllessigsäuren der Formel (XXIII)

15



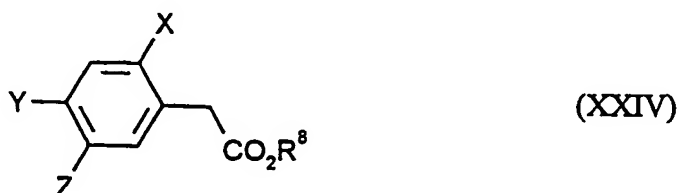
(XXIII)

in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogenierungsmitteln (z.B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. gegebenenfalls chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylchlorid) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C, bevorzugt von -10°C bis 100°C, umgesetzt.

Die Verbindungen der Formel (XXIII) sind teilweise neu, sie lassen sich nach literaturbekannten Verfahren herstellen (Organikum 15. Auflage, S. 533, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977). Man erhält die Verbindungen der Formel (XXIII) beispielsweise, indem man substituierte Phenylelessigsäureester der Formel (XXIV)



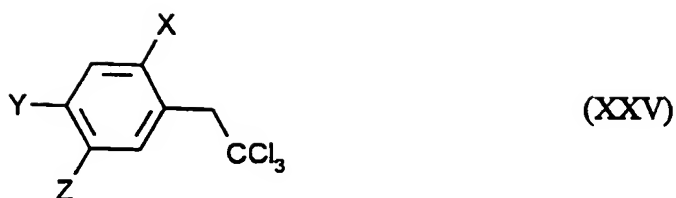
in welcher

X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart einer Säure (z.B. einer anorganischen Säure wie Chlorwasserstoffsäure) oder einer Base (z.B. eines Alkalihydroxids wie Natrium- oder Kaliumhydroxid) und gegebenenfalls eines Verdünnungsmittels (z.B. eines wässrigen Alkohols wie Methanol oder Ethanol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 100°C, hydrolysiert.

Die Verbindungen der Formel (XXIV) sind teilweise neu, sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXIV) beispielsweise, indem man substituierte 1,1,1-Trichlor-2-phenylethane der Formel (XXV)

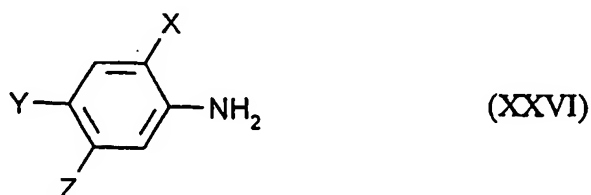


in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

- zunächst mit Alkoholaten (z.B. Alkalimetallalkoholaten wie Natriummethylat oder Natriumethylat) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. dem vom Alkoholat abgeleiteten Alkohol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 120°C, und anschließend mit einer Säure (bevorzugt eine anorganische Säure wie z.B. Schwefelsäure) bei Temperaturen zwischen -20°C und 150°C, bevorzugt 0°C und 100°C, umgesetzt (vgl. DE 3 314 249).
- 10 Die Verbindungen der Formel (XXV) sind teilweise neu, sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXV) beispielsweise, wenn man Aniline der Formel (XXVI)



- 15 in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Alkylnitrits der Formel (XXVII)



in welcher

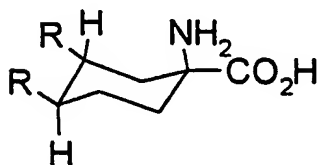
R²¹ für Alkyl, bevorzugt C₁-C₆-Alkyl steht,

in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. eines aliphatischen Nitrils wie Acetonitril) bei einer Temperatur von -20°C bis 80°C, bevorzugt 0°C bis 60°C, mit Vinylidenchlorid (CH₂=CCl₂) umgesetzt.

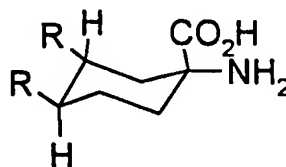
Die Verbindungen der Formel (XXVI) und (XXVII) sind bekannte Verbindungen der Organischen Chemie. Kupfer(II)-chlorid und Vinylidenchlorid sind lange bekannt und käuflich.

Die Verbindungen der Formel (XIX) und (XXII) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen (siehe z.B. Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, S. 11-22, 23-27 (1970)).

Die substituierten cyclischen Aminocarbonsäuren der Formel (XXIIa), in der A und B einen Ring bilden, sind im allgemeinen nach der Bucherer-Bergs-Synthese oder nach der Strecker-Synthese erhältlich und fallen dabei jeweils in unterschiedlichen Isomerenformen an. So erhält man nach den Bedingungen der Bucherer-Bergs-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als β bezeichnet), in welchen die Reste R und die Carboxylgruppe äquatorial stehen, während nach den Bedingungen der Strecker-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als α bezeichnet) anfallen, bei denen die Aminogruppe und die Reste R äquatorial stehen.



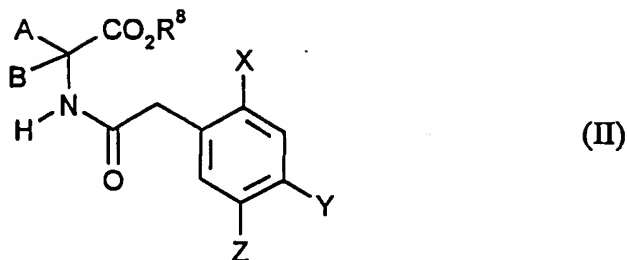
Bucherer-Bergs-Synthese
(β -Isomeres)



Strecker-Synthese
(α -Isomeres)

(L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. 53, 3339 (1975).

Weiterhin lassen sich die bei dem obigen Verfahren (A) verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (II)



in welcher

- 5 A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

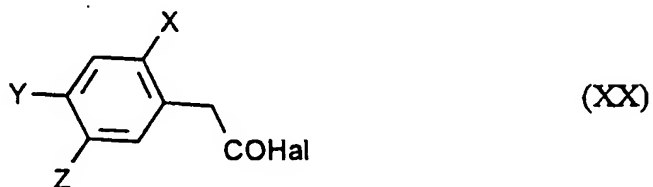
herstellen, wenn man Aminonitrile der Formel (XXVIII)



in welcher

A und B die oben angegebenen Bedeutungen haben,

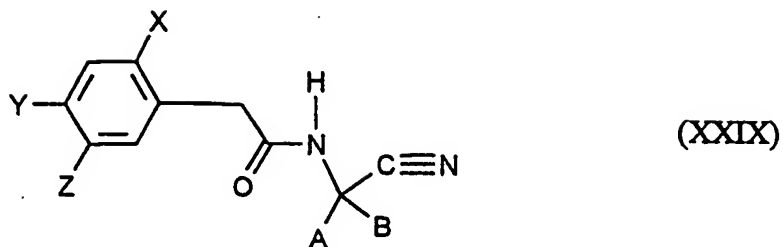
- 10 mit substituierten Phenylelessigsäurehalogeniden der Formel (XX)



in welcher

X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

zu Verbindungen der Formel (XXIX)



in welcher

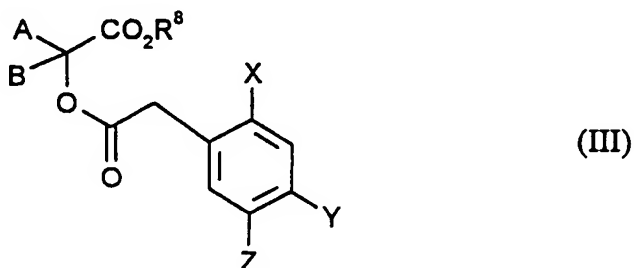
A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

umsetzt,

5 und diese anschließend einer sauren Alkoholyse unterwirft.

Die Verbindungen der Formel (XXIX) sind ebenfalls neu.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (III)



10 in welcher

A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

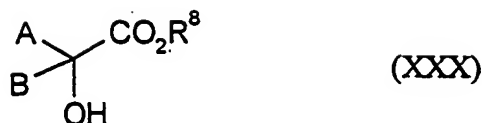
sind neu.

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (III) beispielsweise, wenn man

15 2-Hydroxycarbonsäureester der Formel (XXX)

- 67 -

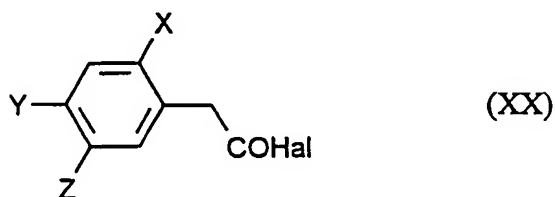


in welcher

A, B und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylelessigsäurehalogeniden der Formel (XX)

5



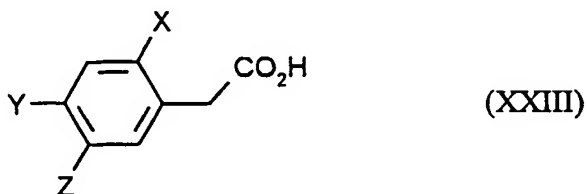
in welcher

X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953)).

Weiterhin erhält man Verbindungen der Formel (III), wenn man

10 substituierte Phenylelessigsäuren der Formel (XXIII)

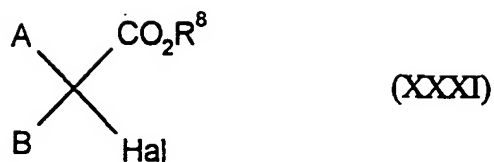


in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit α -Halogencarbonsäureestern der Formel (XXXI)

- 68 -



in welcher

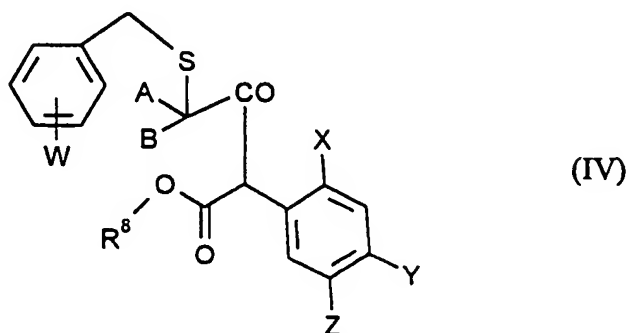
A, B und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

5. alkyliert.

Die Verbindungen der Formel (XXXI) sind käuflich.

Die bei dem obigen Verfahren (C) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (IV)



10 in welcher

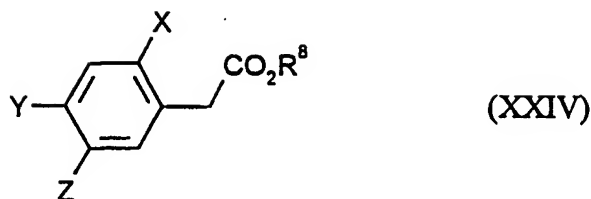
A, B, W, X, Y, Z und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (IV) beispielsweise, wenn man

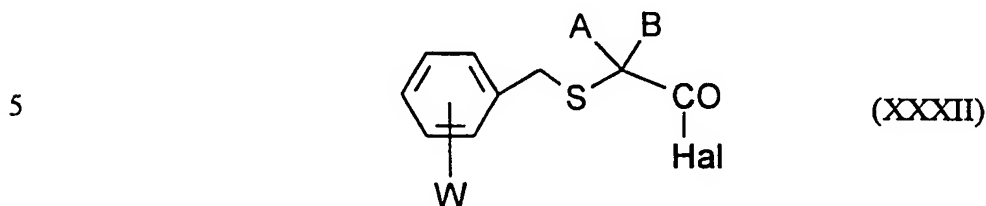
15 substituierte Phenylessigsäureester der Formel (XXIV)



in welcher

X, Y, R⁸ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit 2-Benzylthio-carbonsäurehalogeniden der Formel (XXXII)



in welcher

A, B und W die oben angegebenen Bedeutungen haben und

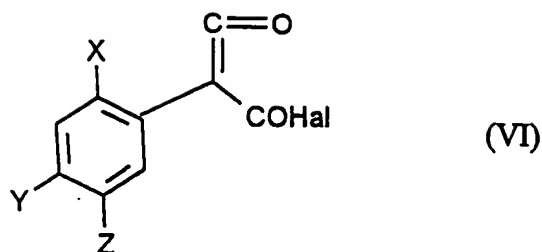
Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

10 in Gegenwart von starken Basen acyliert (siehe z.B. M.S. Chambers, E.J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228).

Die Benzylthio-carbonsäurehalogenide der Formel (XXXII) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (J. Antibiotics (1983), 26, 1589).

15 Die beim Verfahren (D) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarbonylketene der Formel (VI) sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen (vgl. beispielsweise Org. Prep. Proced. Int., 7, (4), 155-158, 1975 und DE 1 945 703). Man erhält die Verbindungen der Formel (VI)

- 70 -



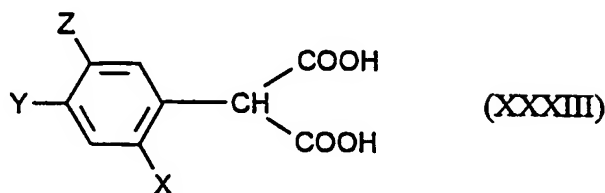
in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

5 wenn man

substituierte Phenylmalonsäuren der Formel (XXXIII)

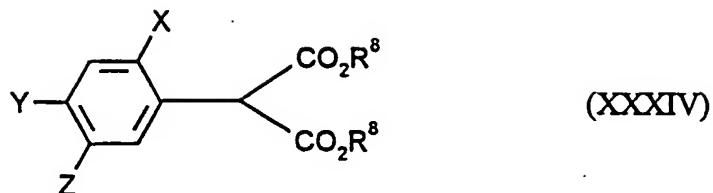


in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- 10 mit Säurehalogeniden, wie beispielsweise Thionylchlorid, Phosphor(V)chlorid, Phosphor(III)chlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Thionylbromid gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Diethylformamid, Methyl-Stearylformamid oder Triphenylphosphin und gegebenenfalls in Gegenwart von Basen wie z.B. Pyridin oder Triethylamin, bei einer Temperatur zwischen -20°C
- 15 und 200°C, bevorzugt zwischen 0°C und 150°C, umgesetzt.

Die substituierten Phenylmalonsäuren der Formel (XXXIII) sind neu. Sie lassen sich aber in einfacher Weise nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z.B. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 517 ff), z.B. aus substituierten Phenylmalonsäureestern der Formel (XXXIV)

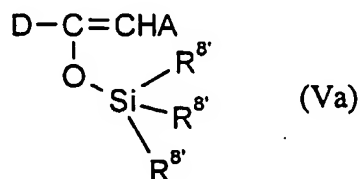
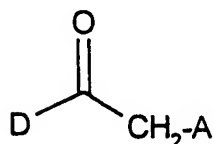


in welcher

X, Y, Z und R^8 die oben angegebene Bedeutung haben,

durch Verseifung erhalten.

- 5 Die für das erfindungsgemäße Verfahren (E) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonylverbindungen der Formel (V) oder deren Silylenolether der Formel (Va)



in welchen

A, D und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- 10 sind käufliche, allgemeine bekannte oder nach bekannten Verfahren zugängliche Verbindungen.

Die Herstellung der zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) als Ausgangsstoffe benötigten Ketensäurechloride der Formel (VI) wurden bereits beim erfindungsgemäßen Verfahren (D) beschrieben. Die zur Durchführung des

15 erfindungsgemäßen Verfahrens (E) benötigten Thioamide der Formel (VII)

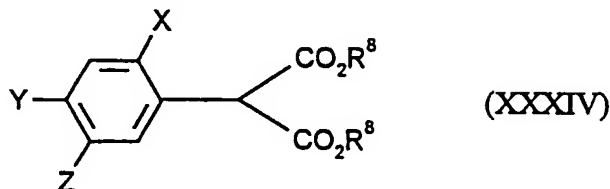


in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

sind allgemein in der Organischen Chemie bekannte Verbindungen.

Die Malonsäureester der Formel (XXXIV)



in welcher

- 5 R^8 , X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu und lassen sich nach allgemein bekannten Methoden der Organischen Chemie darstellen (vgl. z.B. Tetrahedron Lett. 27, 2763 (1986) und Organikum VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 587 ff.).

- 10 Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (F), (G), (H), (I), (J), (K) und (L) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (VIII), Carbonsäureanhydride der Formel (IX), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der Formel (X), Chlormonothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (XI), Alkylhalogenide der Formel (XII), Sulfonsäurechloride der Formel (XIII), Phosphorverbindungen der Formel (XIV)
- 15 und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (XV) und (XVI) und Isocyanate der Formel (XVII) und Carbamidsäurechloride der Formel (XVIII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen bzw. anorganischen Chemie.

- 20 Die Verbindungen der Formeln (V), (VII) bis (XVIII), (XIX), (XXII), (XXVIII), (XXX), (XXXI), (XXXII), (XXXIII) und (XXXIV) sind darüber hinaus aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen bekannt und/oder lassen sich nach den dort angegebenen Methoden herstellen.

- 25 Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (II), in welcher A, B, X, Y, Z und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und
5 Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und
10 -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetra-butylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Wei-
15 terhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

20 Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck
25 durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponente der Formel (II) und die deprotonierende Base im allgemeinen in äquimolaren bis etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu
30 verwenden.

Das Verfahren (B) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (III), in welcher A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (B) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (III) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine

oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (IV) in welcher A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Säure und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels intramolekular cyclisiert.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Ethylenchlorid, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Gegebenenfalls kann auch die eingesetzte Säure als Verdünnungsmittel dienen.

Als Säure können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen anorganischen und organischen Säuren eingesetzt werden, wie z.B. Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Alkyl-, Aryl- und Haloalkylsulfonsäuren, insbesondere werden halogenierte Alkylcarbonsäuren wie z.B. Trifluoressigsäure verwendet.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (IV) und die Säure z.B. in äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch gegebenenfalls auch möglich, die Säure in katalytischen Mengen einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren (D) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Carbo-
nylverbindungen der Formel (V) oder deren Silylenoether der Formel (Va) mit
Ketensäurehalogeniden der Formel (VI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Ver-
dünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

- 5 Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (D) alle
gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt
werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie o-Dichlorbenzol,
Tetralin, Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether
und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid,
10 Sulfolan, Dimethylformamid oder N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Ver-
fahrens (D) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

- Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diaza-
bicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN),
15 Hünig-Base oder N,N-Dimethyl-anilin.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen
Verfahrens (D) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßiger-
weise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise
zwischen 50°C und 220°C.

- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren (D) wird vorzugsweise unter Normaldruck
durchgeführt.

- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (D) setzt man die
Reaktionskomponenten der Formeln (V) und (VI) und gegebenenfalls den Säure-
akzeptor im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch
25 möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu
5 Mol) zu verwenden.

- Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Thio-
amide der Formel (VII) mit Ketensäurehalogeniden der Formel (VI) gegebenen-
falls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart
30 eines Säureakzeptors umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (E) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie o-Dichlorbenzol, Tetralin, Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 220°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) wird zweckmäßigerweise unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (VII) und (VI) und gegebenenfalls die Säureakzeptoren im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (F α) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (VIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (F α) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform,

5 Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

10 Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (F α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

15 Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (F α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

20 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F α) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (VIII) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

25 Das Verfahren (F β) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IX) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

30 Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (F β) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen

kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

5 Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (Fß) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Fß) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und $+150^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C .

10 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Fß) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (IX) im allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.
15

Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

20 Das Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioletern der Formel (X) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

25 Als Säurebindemittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und
30 Kaliumhydroxid.

- Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethioleestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, außerdem Nitrile wie Acetonitril und auch stark polare Solventien, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan.
- Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen -20°C und $+100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C .
- Das erfindungsgemäße Verfahren (G) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.
- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (X) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.
- Das erfindungsgemäße Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils mit ($\text{H}\alpha$) Verbindungen der Formel (XI) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels oder ($\text{H}\beta$) Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der Formel (XII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.
- Beim Herstellungsverfahren ($\text{H}\alpha$) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlor-

dithioameisensäureester der Formel (XI) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

5 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

10 Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-5-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

15 Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

20 Beim Herstellungsverfahren (H β) setzt man pro Mol Ausgangsverbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils die äquimolare Menge bzw. einen Überschuß Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50°C und insbesondere bei 20 bis 30°C.

25 Oft ist es zweckmäßig zunächst aus den Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) durch Zusatz einer Base (wie z.B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindungen (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils so lange mit Schwefelkohlenstoff um, bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z.B. nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur.

Als Basen können beim Verfahren (H β) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetallhydride, Alkalimetall-

alkoholate, Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate oder Stickstoffbasen. Genannt seien beispielsweise Natriumhydrid, Natriummethanolat, Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Triethylamin, Dibenzylamin, Diisopropylamin, Pyridin, Chinolin, Diazabicyclo-
5 octan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) und Diazabicycloundecen (DBU).

Als Verdünnungsmittel können bei diesem Verfahren alle üblichen Lösungsmittel verwendet werden.

Vorzugsweise sind verwendbar aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Ethylenglykol, Nitrile
10 wie Acetonitril, Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Amide wie Dimethylformamid oder andere polare Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Die weitere Umsetzung mit dem Alkylhalogenid der Formel (XII) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70°C und insbesondere bei 20 bis 50°C. Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.

15 Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (I) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der
20 Formel (XIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (I) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-1-a bis I-5-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (XIII) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 0 bis 70°C um.

25 Das Verfahren (I) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Ketone, Carbonsäureester, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

5 Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-5-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

10 Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

15 Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (J) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (XIV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

20 Beim Herstellungsverfahren (J) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formeln (I-1-e) bis (I-5-e) auf 1 Mol der Verbindungen (I-1-a) bis (I-5-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (XIV) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

25 Das Verfahren (J) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Carbonsäureester, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ketone, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

5 Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielfhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

10 Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der Organischen Chemie. Die Endprodukte werden vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum gereinigt.

15 Das Verfahren (K) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (XV) oder Aminen der Formel (XVI), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

20 Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (K) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (K) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren (L) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) jeweils mit (L α) Verbindungen der Formel (XVII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (L β) mit Verbindungen der Formel (XVIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

30 Bei Herstellungsverfahren (L α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XVII) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

Das Verfahren (L α) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Amide, Nitrile, Sulfone oder Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden.

Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren (L β) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-5-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XVIII) bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Carbonsäureester, Nitrile, Ketone, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutoxy) das Enolatsalz der Verbindung (I-1-a) bis (I-5-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

- Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben
- 5 erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

- Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*
- 10 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*
- Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigerella immaculata*.
- Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.
- Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

- Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*,
- 15 *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*

- Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*,
- 20 *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*
- Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*
- Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.
- Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*

- 25 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Sais-*
- 30 *setia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.* *Psylla spp.*

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Spodoptera exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*,
 5 *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Acanthoscelides obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestris*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*,
 15 *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*,
 20 *Costelytra zealandica*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*,
 25 *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..
 30 Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp.,

Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus.

10 Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzen-schädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die Larven des Meerettichblatt-käfers (Phaedon cochleariae) oder gegen die Larven der grünen Reiszikade (Nephotettix cincticeps) oder gegen die Raupen der Kohlschabe (Plutella maculipennis) einsetzen.

15 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der ange-wendeten Menge ab.

Die zur Unkrautbekämpfung notwendigen Dosierungen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe liegen zwischen 0,001 und 10 kg/ha, vorzugsweise zwischen 0,005 und 5 kg/ha.

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen ver-wendet werden:

25 Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotola, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

30 Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

5 Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Sachharum, Ananas, Asparagus, Allium.

10 Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

15 Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich sehr gut zur selektiven Bekämpfung monokotyler Unkräuter in dikotylen Kulturen im Vor- und Nachlaufverfahren. Sie können beispielsweise in Baumwolle oder Zuckerruben mit sehr gutem Erfolg zur Bekämpfung von Schadgräser eingesetzt werden

25 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

30 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykoether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, 5 Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

10 Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

Fungizide:

2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxyquinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyano-15 phenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino-[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate, 20 Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, 25 Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenciclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclo- 30 lox, Guazatine, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

- Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,
- 5 Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipirim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Phthalid, Pimaricin, Piperalin,
- 10 Polycarbamate, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quintozen (PCNB), Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen,
- 15 Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Validamycin A, Vinclozolin, Zineb, Ziram
- 20 **Bakterizide:**
Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.
- Insektizide / Akarizide / Nematizide:**
- 25 Abamectin, Abamectin, AC 303 630, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus thuringiensis, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxin,
- 30 Butylpyridaben, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA 157 419, CGA 184699, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin,
- 35 Cypermethrin, Cyromazin,

- Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron,
 Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion,
 Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,
 Edifenphos, Enamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Etho-
 5 prophos, Etrimphos,
 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocab,
 Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate,
 Fipronil, Fluazinam, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluva-
 linate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocab,
 10 HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,
 Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocab, Isoxathion, Ivemectin,
 Lamda-cyhalothrin, Lufenuron,
 Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos,
 Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin,
 15 Monocrotophos, Moxidectin,
 Naled, NC 184, NI 25, Nitenpyram
 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,
 Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet,
 Phosphamdon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Primiphos A, Profenofos,
 20 Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos,
 Pyradaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,
 Quinalphos,
 RH 5992,
 Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,
 25 Tebufenozid, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos,
 Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thio-
 methon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Tri-
 azuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,
 Vamidothion, XMC, Xyltylcarb, YI 5301 / 5302, Zetamethrin.
- 30 **Herbizide:**
 beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie
 z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4
 D, 2,4 DB, 2,4 DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-
 alkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl,
 35 Haloxypop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und
 Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham

- und Protham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen;
- 5 Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxidim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe,
- 10 wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallylate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin,
- 15 Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.
- 20 Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann ferner in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.
- 25 Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.
- Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen
- 30 Weise.
- Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp..

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp..

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp..

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp..

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp..

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemaphysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp..

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp.,
5 Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

Beispielsweise zeigen sie eine hervorragende Wirksamkeit gegen Boophilus microplus und Lucilia cuprina.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen
10 Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt
30 oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

5 Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

10 Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosus, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

15 Termiten wie

Kaloterme flavicollis, Cryptoterme brevis, Heteroterme indicola, Reticuliterme flavipes, Reticuliterme santonensis, Reticuliterme lucifugus, Mastoterme darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptoterme formosanus.

Borstenschwänze

20 wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz und Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

25 Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen,

Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

- 5 Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

- 10 Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

- 15 Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

- 20 Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

- 25 Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralöhlhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.
- 30

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.
- 10 Die organischen schwerflüchtigen öligen oder öltartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittel-
- 15 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

- Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise
- 20 gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

- Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten
- 25 organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-
- 30 Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

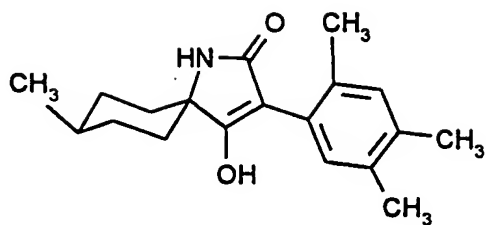
Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

5 Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron und Tri-
flumuron,
sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole,
Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid,
10 3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on,
sein.

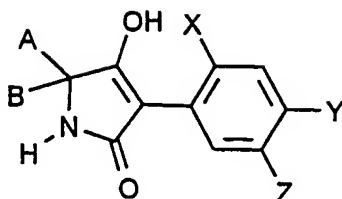
Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele**Beispiel (I-1-a-1)** β -Isomeres

- 5 Zu 18,5 g (0,165 Mol) Kalium-tert.-butylat in 57 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei Rückflußtemperatur 25,0 g (0,072 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel (II-2) in 150 ml wasserfreiem Toluol und rührt 1,5 Stunden unter Rückfluß. Zur Aufarbeitung gibt man 220 ml Wasser zu, trennt die wäßrige Phase ab, extrahiert die Toluolphase mit 110 ml Wasser, vereinigt die wäßrigen Phasen, wäscht sie mit Toluol und säuert bei 10 bis 20°C mit etwa 26 ml konz. HCl an.
- 10 Das Produkt wird abgesaugt, gewaschen, getrocknet und durch Verrühren in Methyl-tert.-butyl(MTB)-ether/n-Hexan gewaschen.

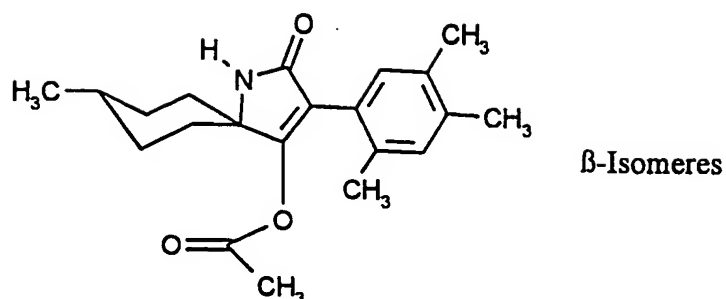
Ausbeute: 18,0 g (79 % der Theorie), Fp.: 159°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-a):

Tabelle 1

(I-1-a)

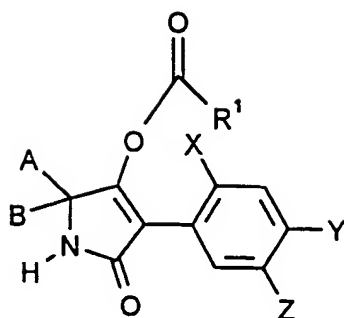
Bsp.- Nr.	X	Y	Z	A	B	Fp. °C	Iso- mer
I-1-a-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>220	β
I-1-a-3	Cl	Cl	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>220	β
I-1-a-4	CH ₃	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂		>220	β
I-1-a-5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		>220	
I-1-a-6	CH ₃	Br	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>220	β
I-1-a-7	Br	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		221	β
I-1-a-8	Cl	-O-CF ₂ -O-		-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		180 Zers.	β
I-1-a-9	Br	-(CH ₂) ₃ -		-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>220	β
I-1-a-10	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		208	β
I-1-a-11	Br	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>220	β
I-1-a-12	CH ₃	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		208	β
I-1-a-13	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		206	β
I-1-a-14	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>220	β
I-1-a-15	Br	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>220	β

Beispiel (I-1-b-1)

4,5 g (0,015 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel (I-1-a-1) und 2,1 ml (15 mMol) Triethylamin in 70 ml absolutem Methylenchlorid werden bei 0 bis 10°C mit 1,13 ml (0,015 Mol) Acetylchlorid in 5 ml absolutem Methylenchlorid versetzt. Bei Raumtemperatur wird gerührt, bis die Reaktion nach dünnschichtchromatographischer Kontrolle beendet ist. Zur Aufarbeitung wird 2 mal mit 50 ml 0,5 N Natronlauge gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wird aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

10 Ausbeute: 3,4 g (66 % der Theorie), Fp.: 209°C.

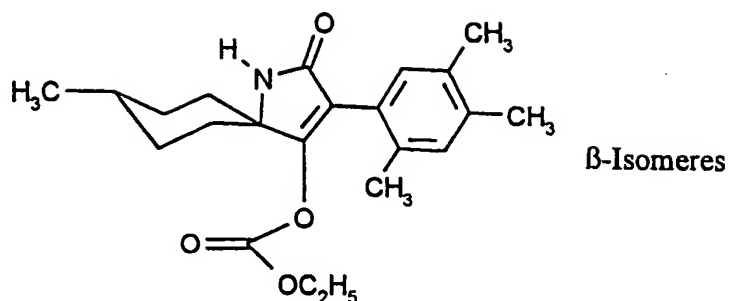
Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (I-b-1):

Tabelle 2

(I-1-b)

Bsp.- Nr.	X	Y	Z	A	B	R ¹	Fp. °C	Iso- mer
I-1-b-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	208	β
I-1-b-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	152	β
I-1-b-4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	194	α*
I-1-b-5	Cl	Cl	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	>220	β
I-1-b-6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	>220	-
I-1-b-7	CH ₃	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	213	β
I-1-b-8	CH ₃	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₄ H ₉	208	β
I-1-b-9	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	187	β
I-1-b-10	Br	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	151	β
I-1-b-11	Br	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		t-C ₄ H ₉	217	β
I-1-b-12	Br	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	198	β
I-1-b-13	CH ₃	Br	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		t-C ₄ H ₉	194	β
I-1-b-14	CH ₃	Br	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		i-C ₃ H ₇	>220	β

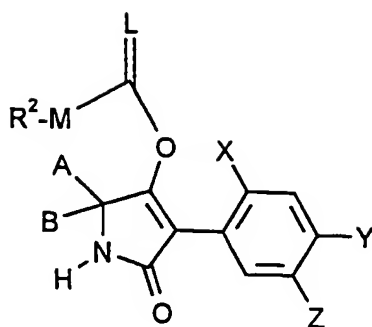
*) Die α-Isomeren wurden durch chromatographische Trennung aus den Isomerengemischen als Nebenkomponente abgetrennt.

Beispiel (I-1-c-1)

5 Zu 4,5 g (0,015 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel (I-1-a-1) und 2,1 ml Triethylamin in 70 ml absolutem Methylenchlorid tropft man bei 0 bis 10°C 1,5 ml (15 mMol) Chlorameisensäureethylester in 5 ml absolutem Methylenchlorid und rührt bei Raumtemperatur, bis die Reaktion nach dünnschichtchromatographischer Kontrolle beendet ist. Zur Aufarbeitung wird 2 mal mit 50 ml 0,5 N Natronlauge gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft.

Ausbeute: 3,3 g (59 % der Theorie), Fp.: 193°C.

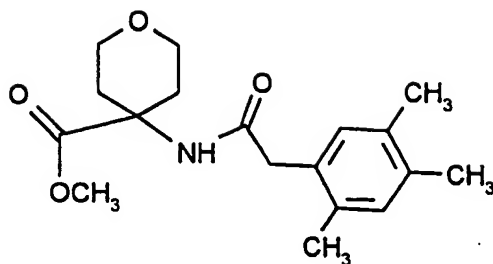
10 Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-c):

Tabelle 3

(I-1-c)

Bsp.- Nr.	X	Y	Z	A	B	L	M	R ²	Fp. °C	Iso- mer
I-1-c-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		O	O	i-C ₄ H ₉	119	β
I-1-c-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		O	O	i-C ₄ H ₉	207	α*
I-1-c-4	CH ₃	Br	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		O	O	C ₂ H ₅	>220	β
I-1-c-5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		O	O	i-C ₄ H ₉	205	-
I-1-c-6	Cl	Cl	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		O	O	i-C ₄ H ₉	215	β
I-1-c-7	CH ₃	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		O	O	C ₂ H ₅	210	β
I-1-c-8	CH ₃	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		O	O	i-C ₄ H ₉	214	β
I-1-c-9	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		O	O	C ₂ H ₅	223	β

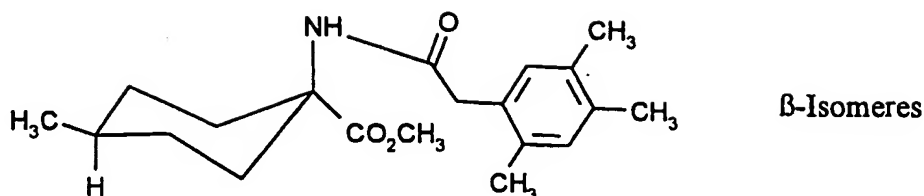
*) Die α-Isomeren wurden durch chromatographische Trennung aus den Isomerengemischen als Nebenprodukte abgetrennt

Beispiel II-1

5 Zu 30,3 g (0,308 Mol) konz. Schwefelsäure tropft man bei 30 bis 40°C vorsichtig 17,5 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXIX-1) in etwa 100 ml Methylenchlorid und rührt 2 Stunden bei dieser Temperatur. Dann tropft man 41 ml absolutes Methanol so zu, daß sich eine Innentemperatur von etwa 40°C einstellt und rührt noch 6 Stunden bei 40 bis 70°C.

10 Zur Aufarbeitung gießt man auf 0,29 kg Eis, extrahiert mit Methylenchlorid, wäscht mit wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet und dampft ein. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit dem Laufmittel Methylenchlorid/Essigester 2:1 gereinigt.

Ausbeute: 13,1 g (67 % der Theorie), Fp.: 147°C.

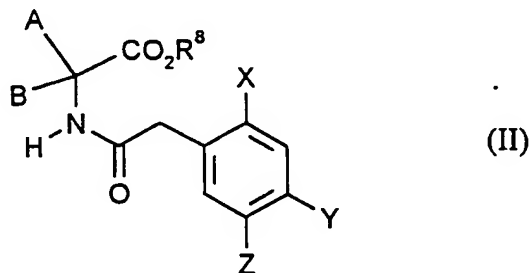
Beispiel (II-2)

40,9 g (0,23 Mol) 2,4,5-Trimethylphenylelessigsäure und 33,6 ml (0,461 Mol) Thionylchlorid werden 30 Min. bei Raumtemperatur und anschließend bei 50°C gerührt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Überschüssiges Thionylchlorid wird bei 50°C im Vakuum entfernt. Dann gibt man 50 ml absolutes Toluol zu und dampft erneut ein. Der Rückstand wird in 100 ml absolutem THF aufgenommen (Lösung 1).

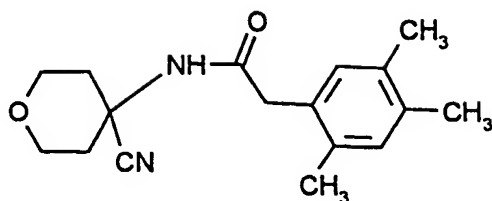
Zu 47,9 g cis-4-Methylcyclohexylamin-1-carbonsäuremethylester und 64,6 ml (0,460 Mol) Triethylamin in 600 ml absolutem THF tropft man bei 0 bis 10°C Lösung 1 und rührt anschließend 1 Stunde bei Raumtemperatur. Dann wird abgesaugt, mit absolutem THF gewaschen und eingedampft. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, mit 0,5 N HCl gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid/Essigester 7:1 gereinigt.

Ausbeute: 25 g (32 % der Theorie), Fp.: 158°C.

Analog zu den Beispielen (II-1) und (II-2) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung werden die folgenden Verbindungen der Formel (II) hergestellt.

Tabelle 4

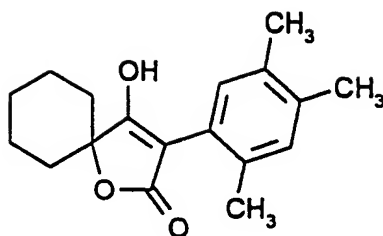
Bsp.- Nr.	X	Y	Z	A	B	R ⁸	Fp. °C	Iso- mer
II-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	161	β
II-4	CH ₃	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	192	β
II-5	Cl	Cl	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	194	β
II-6	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	196	β
II-7	Cl	CN	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	163	β
II-8	Br	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	170	β
II-9	Br	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	158	β
II-10	CH ₃	Br	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	197	β
II-11	F	Cl	OCH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	109- 111	-
II-12	Cl	-O-CF ₂ -O-		-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	164	β
II-13	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	189	β
II-14	CH ₃	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	171	β
II-15	CH ₃	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	173	β
II-16	CH ₃	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	183	β
II-17	Br	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	142	β
II-18	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃		β
II-19	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	150	-
II-20	CH ₃	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃		
II-21	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	150	β
II-22	Br	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃		β
II-23	Cl	Cl	F	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	171	β
II-24	Cl	Cl	F	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	182	β
II-25	Br	-(CH ₂) ₃ -		-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		CH ₃	168	β

Beispiel (XXIX-1)

Ausgehend von 17,8 g 2,4,5-Trimethylphenyllessigsäure wird wie in Beispiel (II-2) Lösung 1 hergestellt.

- 5 Zu 16,8 g 1-Amino-tetrahydropyran-1-carbonsäurenitril (70 %ig) und 16,8 ml (0,12 Mol) Triethylamin in 150 ml absolutem THF tropft man bei 0 bis 10°C Lösung 1 und rührt noch 1 Stunde bei Raumtemperatur. Dann wird eingedampft und man nimmt den Rückstand in Methylenchlorid auf, wäscht mit 0,5 N HCl, trocknet und dampft ein. Das Rohprodukt wird aus MTB-Ether/n-Hexan umkristal-
- 10 lisiert.

Ausbeute: 17,5 g (61 % der Theorie), Fp.: 156°C.

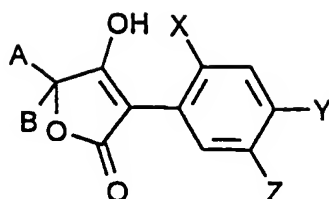
Beispiel (I-2-a-1)

5 8,42 g (75 mMol) Kalium-tert.-butylat werden in 50 ml DMF vorgelegt, bei 0 bis 10°C eine Lösung von 16,6 g (50 mMol) 2,4,5-Trimethyl-phenylelessigsäure-(1-ethyloxycarbonyl-cyclohexyl)-ester gemäß Beispiel (III-1) in 50 ml DMF zuge-
tropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

10 Zur Aufarbeitung tropft man das Reaktionsgemisch in 500 ml eiskalte 1 N HCl, saugt das ausgefallene Produkt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum-trockenschrank. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt noch mit n-Hexan/Aceton ausgekocht.

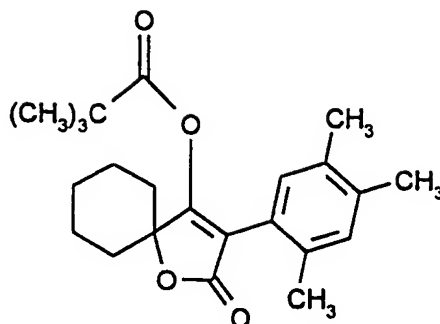
Ausbeute: 9,2 g (64 % der Theorie) vom Fp.: 209-212°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (I-2-a):

Tabelle 5

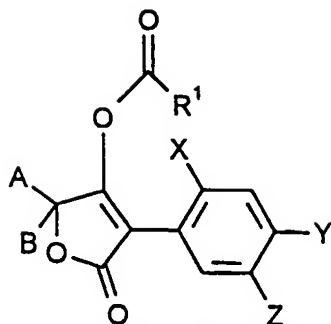
(I-2-a)

Bsp.- Nr.	X	Y	Z	A	B	Fp. °C
I-2-a-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		190- 193
I-2-a-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		167- 170
I-2-a-4	CH ₃	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -		241- 243
I-2-a-5	Cl	Cl	Cl	-(CH ₂) ₅ -		288
I-2-a-6	CH ₃	Br	Cl	-(CH ₂) ₅ -		242- 243
I-2-a-7	CH ₃	Br	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		153- 154
I-2-a-8	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -		232- 233
I-2-a-9	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		167- 177
I-2-a-10	F	Cl	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	118- 120
I-2-a-11	Cl	-O-CF ₂ -O-		-(CH ₂) ₅ -		247
I-2-a-12	Cl	CN	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -		220- 225

Beispiel (I-2-b-1)

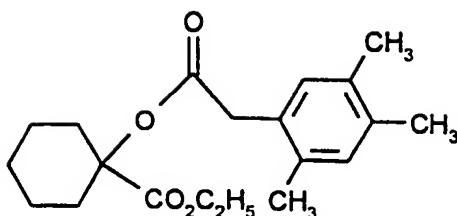
- 2,86 g (10 mMol) der Verbindung gemäß Beispiel I-2-a-1 werden in 40 ml Dichlormethan vorgelegt, 1,52 g (15 mMol) Triethylamin zugesetzt, unter Eiskühlung eine Lösung von 1,57 g (13 mMol) Pivaloylchlorid in 40 ml Dichlormethan zugetropft und 1 bis 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Zur Aufarbeitung wäscht man nacheinander mit 10 %iger Citronensäure, 1N NaOH und NaCl-Lösung, trocknet die organische Phase über MgSO₄ und dampft ein. Das Rohprodukt wird zur weiteren Aufreinigung noch mit wenig Petrolether verrührt.
- 10 Ausbeute: 3,0 g (81 % der Theorie) vom Fp.: 128-132°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (I-2-b):

Tabelle 6

(I-2-b)

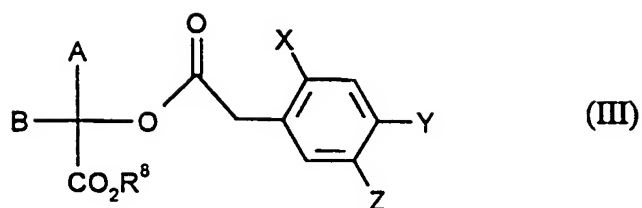
Bsp.- Nr.	X	Y	Z	A	B	R ¹	Fp. °C
I-2-b-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃		-(CH ₂) ₅ -	i-C ₃ H ₇ -	85- 88
I-2-b-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃		-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉ -	139- 143
I-2-b-4	CH ₃	CH ₃	CH ₃		-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇ -	114- 118
I-2-b-5	CH ₃	CH ₃	CH ₃		-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉ -	125- 129
I-2-b-6	Cl	Cl	Cl		-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -	149
I-2-b-7	Cl	Cl	Cl		-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	133
I-2-b-8	CH ₃	Br	Cl		-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	146- 147
I-2-b-9	CH ₃	Br	Cl		-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -	168
I-2-b-10	CH ₃	Br	Cl		-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇ -	132- 133
I-2-b-11	CH ₃	Br	Cl		-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉ -	145- 149
I-2-b-12	CH ₃	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -	160
I-2-b-13	CH ₃	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	157
I-2-b-14	Cl	Br	CH ₃		-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	161- 162
I-2-b-15	Cl	Br	CH ₃		-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -	170
I-2-b-16	Cl	Br	CH ₃		-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇ -	98-99
I-2-b-17	Cl	Br	CH ₃		-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉ -	139- 140
I-2-b-18	Cl	-O-CF ₂ -O-			-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -	125

Beispiel (III-1)

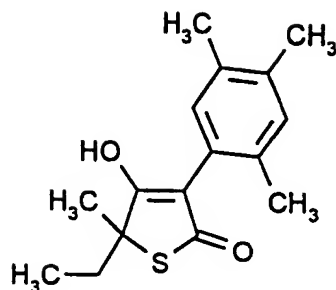
5 8,9 g (50 mMol) 2,4,5-Trimethyl-phenylelessigsäure werden in 50 ml Toluol vorgelegt, 11,9 g (100 mMol) Thionylchlorid zugegeben, bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung bei 80°C gerührt und eingedampft. Das rohe Säurechlorid wird zusammen mit 8,6 g (50 mMol) 1-Hydroxy-cyclohexancarbonsäureethylester über Nacht in 50 ml Toluol gekocht, anschließend wird eingedampft.

Ausbeute: 18,6 g (quant.) 2,4,6-Trimethyl-phenylelessigsäure-(1-ethoxycarbonyl-cyclohexyl)-ester als farbloses Öl.

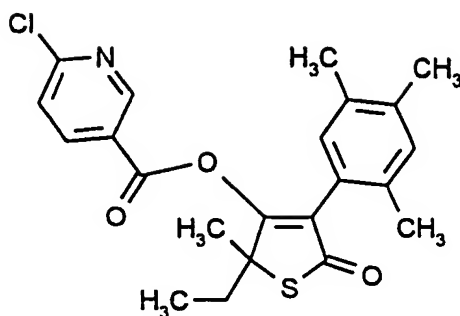
10 Analog bzw. gemäß den allgemeinen Vorschriften zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (III):

Tabelle 7

Bsp.- Nr.	X	Y	Z	A	B	R ⁸	Fp. °C
III-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		C ₂ H ₅	Öl
III-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		C ₂ H ₅	Öl
III-4	CH ₃	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -		C ₂ H ₅	Öl
III-5	Cl	Cl	Cl	-(CH ₂) ₅ -		C ₂ H ₅	Öl
III-6	CH ₃	Br	Cl	-(CH ₂) ₅ -		C ₂ H ₅	Öl
III-7	CH ₃	Br	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		C ₂ H ₅	Öl
III-8	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -		C ₂ H ₅	Öl
III-9	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		C ₂ H ₅	Öl
III-10	F	Cl	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	Öl
III-11	Cl	-O-CF ₂ -O-		-(CH ₂) ₅ -		C ₂ H ₅	Öl
III-12	Cl	CN	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -		C ₂ H ₅	Öl

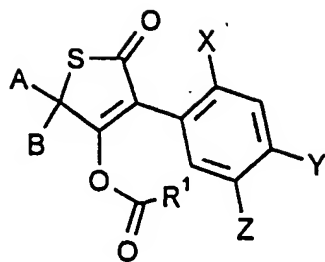
Beispiel (I-3-a-1)

26,0 g (60,7 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel (IV-1) werden mit 55 ml Trifluoressigsäure in 110 ml Toluol 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Überschüssige Trifluoressigsäure wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 400 ml Wasser und 120 ml MTB-Ether versetzt, mit NaOH wird pH 14 eingestellt. Man extrahiert 2 mal mit MTB-Ether, säuert die wäßrige Phase mit konzentriertem HCl und extrahiert 3 mal mit MTB-Ether. Die organischen Phasen werden getrocknet und eingeengt. Ausbeute 8,8 g (52 % der Theorie), Fp. 160 bis 162°C.

Beispiel (I-3-b-1)**Ansatz:**

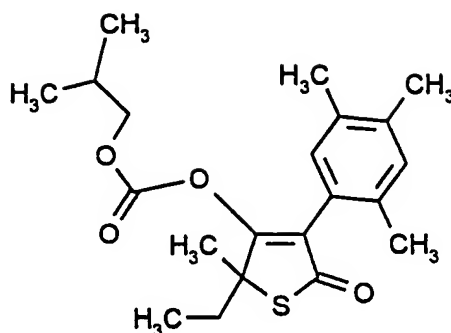
1,0 g (3,6 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel I-3-a-1 werden in 15 ml abs. Methylenchlorid vorgelegt und mit 0,75 ml Triethylamin versetzt. Eine Lösung aus 0,82 g (4,68 mmol) 6-Chlornicotinsäurechlorid in 3 ml abs. Methylenchlorid werden unter Eiskühlung zugetropft. Der Ansatz wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man wäscht 2 mal mit 10%iger Citronensäure und extrahiert die vereinigten wässrigen Phasen mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden 2 mal mit 1 N NaOH gewaschen, die wässrigen alkalischen Phasen mit Methylenchlorid extrahiert. Schließlich werden die vereinigten organischen Phasen getrocknet, eingeeengt und der Rückstand mit Petrolether verührt. Ausbeute 1,37 g (91 % der Theorie), Fp. 123 bis 126°C.

Analog zu Beispiel I-3-b-1 bzw. gemäß der allgemeinen Beschreibung wurden die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen der Formel I-3-b hergestellt.



I-3-b

Bsp.- Nr.	X	Y	Z	A	B	R ¹	Fp. °C
I-3-b-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	t-C ₄ H ₉	Öl
I-3-b-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Cyclopropyl	Öl
I-3-b-4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl-CH ₂ -C(CH ₃) ₂	Öl

Beispiel (I-3-c-1)**Ansatz:**

1,0 g (3,6 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel I-3-a-1 werden in 15 ml abs. Methylenchlorid vorgelegt und mit 0,75 ml (1,5 eq) Triethylamin versetzt. Eine Lösung von 0,61 ml (0,64 g; 4,68 mmol) 6-Chlorameisensäureisobutylester in 3 ml abs. Methylenchlorid wird unter Eiskühlung zugetropft. Der Ansatz wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man wäscht 2 mal mit 10%iger Citronensäure und extrahiert die vereinigten wässrigen Phasen mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden 2 mal mit 1 N NaOH gewaschen, die wässrigen alkalischen Phasen mit Methylenchlorid extrahiert. Schließlich werden die vereinigten organischen Phasen getrocknet, eingeeengt.

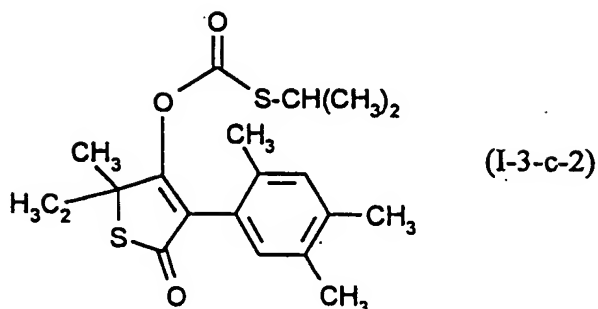
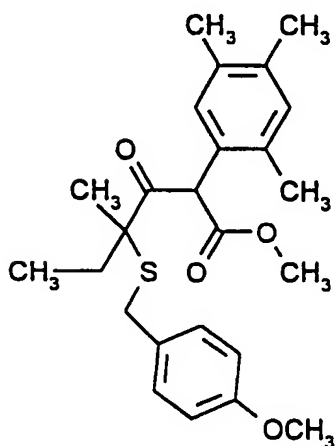
Ausbeute 1,32 g (97 % der Theorie), Öl.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO):

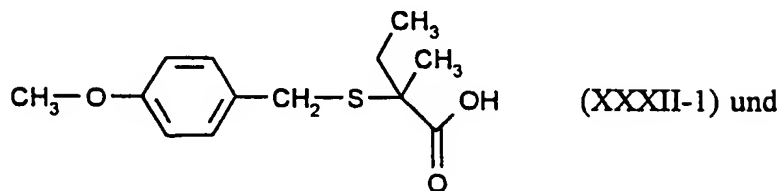
15	δ =	0,60 - 0,70	m, 6H, CH(CH ₃) ₂
		1,00 - 1,05	m, 3H, CH ₂ CH ₃
		1,50 - 1,60	m, 1H, CH(CH ₃) ₂
		1,70 - 1,76	d, 3H, C(CH ₃)
		1,90 - 2,02	m, 2H, CH ₂ CH ₃
20		2,05 - 2,20	m, 9H, ArCH ₃
		3,65 - 3,72	m, 2H, OCH ₂
		6,75 - 6,80	d, 1H, ortho Ar-H
		7,01	s, 1H, meta Ar-H

Beispiel (I-3-c-2)

Analog zu Beispiel (I-3-c-1) wurde die Verbindung der Formel (I-3-c-2) als Öl erhalten:

5 **Beispiel (IV-1)**

A: 25 g (98 mmol) der Verbindung der Formel (XXXII-1)

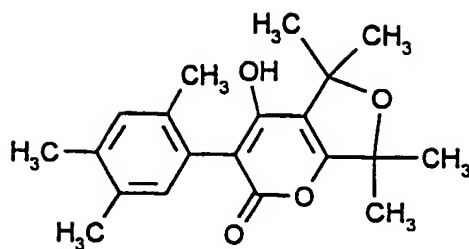


1 Tropfen DMF werden mit 17,5 g (147 mmol) Thionylchlorid in 100 ml Toluol 5 Minuten bei Raumtemperatur und anschließend solange bei 100°C gerührt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Flüchtige Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt.

B: Zu 18 ml (130 mmol) Diisopropylamin in 100 ml THF tropft man unter Eiskühlung 72 ml (118 mmol) Butyllithium (1,6 M) und rührt noch 15 Minuten bei dieser Temperatur. Anschließend tropft man 18,8 g (108 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel (XXIV-3) gelöst in 40 ml THF bei 0°C zu und rührt 30 Minuten bei dieser Temperatur. Anschließend wird das nach A hergestellte Säurechlorid gelöst in 40 ml THF bei 0°C zugetropft, man rührt 1 Stunde bei Raumtemperatur. Dann gibt man 350 ml MTB-Ether und einige Tropfen Wasser zu, extrahiert 2 mal mit 10%iger Ammoniumchloridlösung, trocknet und engt ein. Das Rohprodukt (40 g) wird säulenchromatographisch (Laufmittel Cyclohexan/Essigester 10/1) gereinigt. Ausbeute 27,0 g (64 % der Theorie), Öl.

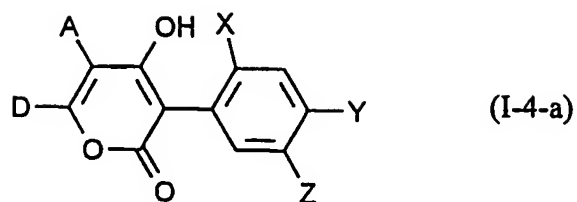
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz):


δ :	0,80 - 0,95	m, 3H, CH_2CH_3
	1,42	s, 3H, C- CH_3
	1,65 - 2,05	m, 2H, CH_2CH_3
	2,15 - 2,35	m, 9H, ArCH_3
	3,10 - 3,45	m, 2H, SCH_2
	3,70 - 3,80	m, 6H, OCH_3
	6,70 - 7,30	m, 6H, Ar- H

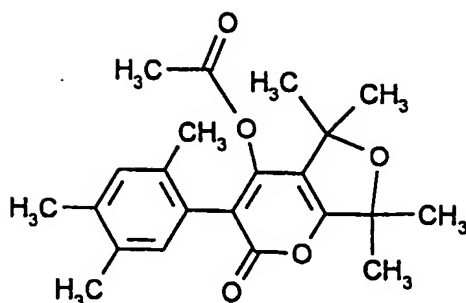
Beispiel (I-4-a-1)

5 6,7 g (30 mMol) 2-(2,4,5-Trimethylphenyl)-chlorcarbonylketen werden mit 4,3 g (30 mMol) 4,5-Dihydro-2,2,5,5-tetramethyl-3-(2H)-furanon 4 h auf 200°C erwärmt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Ethanol 20:1 als Laufmittel erhält man 4,6 g (Δ 46 % der Theorie) vom Schmp.: 182-184°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (I-4-a):

Tabelle 8

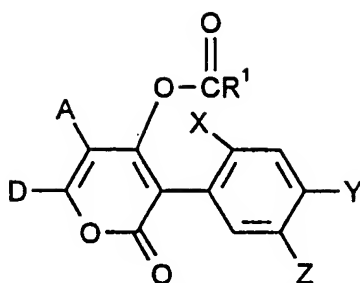
Bsp.- Nr.	X	Y	Z	A	D	Fp. °C
I-4-a-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-CO-(CH ₂) ₃ -		134- 137
I-4-a-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-F-Phenyl	216- 218
I-4-a-4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2-Pyridyl	130- 132
I-4-a-5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		65- 68
I-4-a-6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-Cl-Phenyl-	192- 194

Beispiel (I-4-b-1)

- 5 2,5 g (7,5 mMol) der Verbindung (I-4-a-1) werden in 25 ml Essigester vorgelegt, mit 0,75 g Triethylamin versetzt und bei 0°C 0,6 g Acetylchlorid in 20 ml Essigester zugetropft. Man rührt 20 h bei Raumtemperatur, trennt den Niederschlag ab, wäscht zweimal mit 50 ml halbkonz. Natriumchloridlösung, trocknet über Natriumsulfat und dampft im Vakuum ein. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Toluol/Aceton 50:1 chromatographiert.

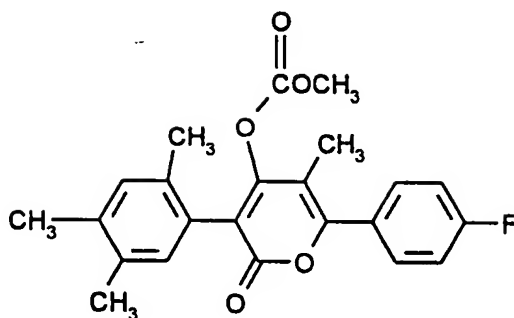
Ausbeute: 0,8 g (Δ 29 % der Theorie) vom Schmp.: 143-144°C.

- 10 Analog zu Beispiel I-4-b-1 bzw. gemäß der allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen der Formel I-4-b hergestellt:

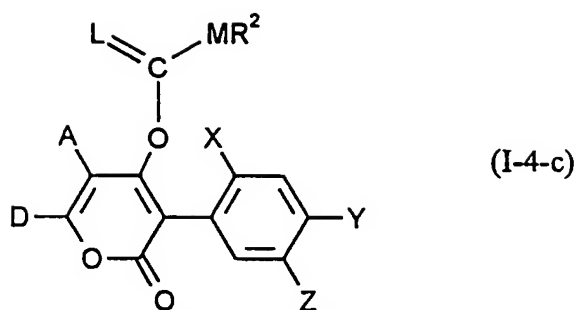
Tabelle 9

(I-4-b)

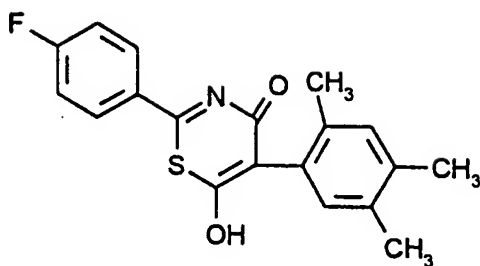
Bsp.- Nr.	X	Y	Z	A	D	R ¹	Fp: [°C] σ. ¹ H- NMR (CDCl ₃): δ [ppm]
I-4-b-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-F-Phenyl	CH ₃	141 - 143
I-4-b-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2-Pyridyl	CH ₃	135 - 136
I-4-b-4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2-Pyridyl	C(CH ₃)-(CH ₂ OCH ₃) ₂	8,68 (1H,d), 7,98 (1H,d), 7,80 (1H,t), 2,33 (3H,s), 2,23 (3H,s), 2,20 (3H,s), 2,15 (3H,s)
I-4-b-5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		CH ₃	137 - 139

Beispiel (I-4-c-1)

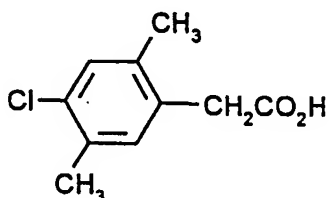
- 1,7 g (5 mmol) der Verbindung (I-4-a-3) werden in 20 ml Essigester vorgelegt, mit 0,5 g (5 mmol) Triethylamin versetzt und bei 0°C 0,5 g (5 mmol) Chlorameisensäuremethylester in 5 ml Essigester zugetropft. Man rührt 20 Stunden bei Raumtemperatur, trennt den Niederschlag ab, wäscht zweimal mit 50 ml halbkonzentrierter Natriumchloridlösung, trocknet über Natriumsulfat und dampft im Vakuum ein. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Toluol/Aceton 30/1 chromatographiert. Ausbeute 1,0 g (51 % der Theorie) vom Schmelzpunkt 144 bis 146°C.
- 10 Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (I-4-c):

Tabelle 10

Bsp.- Nr.	X	Y	Z	A	D	R ²	L	M	Fp.°C
I-4-c-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-2-Pyridyl	CH ₃	O	O	160- 162
I-4-c-3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-2-Pyridyl	CH(CH ₃)-C ₂ H ₅	O	O	107- 109

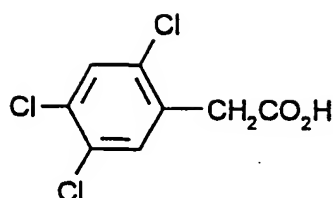
Beispiel (I-5-a-1)

2,2 g (10 mmol) 2-(2,4,5-Trimethylphenyl)-chlor-carbonylketen werden mit 1,6 g (10 mmol) 4-Fluorthiobenzamid in 80 ml Toluol 6 Stunden auf 50°C erwärmt. Der Niederschlag wird abgetrennt, mit Cyclohexan gewaschen und getrocknet. Man erhält 2,8 g (82 % der Theorie) vom Schmelzpunkt 215 bis 216°C.

Beispiel (XXIII-1)

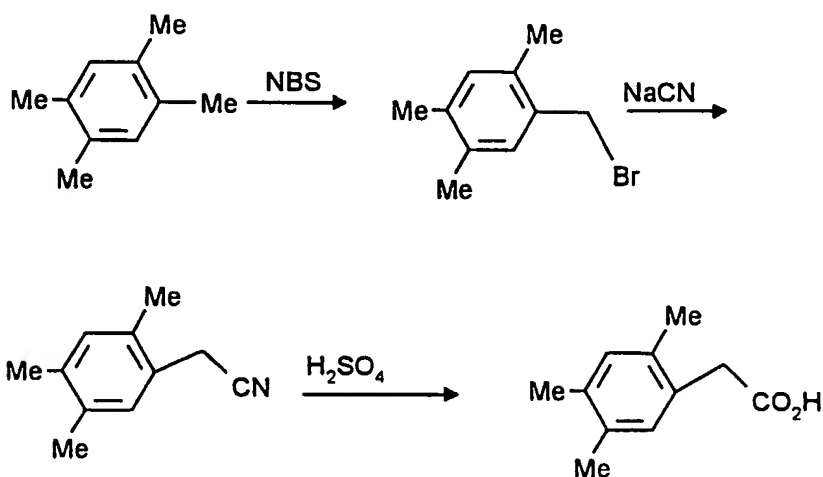
Zu einer Mischung aus 100 g (1,785 Mol) KOH in 130 ml Wasser und 260 ml Methanol tropft man bei Raumtemperatur 247 g (1,162 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel (XXIV-1) (75 %ig) und erhitzt 5 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird mit 300 ml Wasser verdünnt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 77 g (45 % der Theorie), Fp.: 119-121°C.

Beispiel (XXIII-2)

Analog zu Beispiel (XXIII-1) erhält man 2,4,5-Trichlor-phenylelessigsäure, Fp.: 112-115°C.

5 **Darstellung von 2,4,5-Trimethyl-phenylelessigsäure**



Me = CH₃

Beispiel (XXIII-3)

286 g (1,4 Mol) 66 %iges 1,2,4,5-Tetramethylbenzol werden in 563 ml Tetrachlor-
 10 kohlenstoff gelöst und bei Raumtemperatur nacheinander 27,5 g (0,15 Mol) N-
 Bromsuccinimid und 0,4 g Benzoylchlorid eingetragen. Es wird auf 80°C erwärmt
 und portionsweise 248 g (1,39 Mol) N-Bromsuccinimid zugegeben. Danach läßt
 man noch 30 Minuten bei 80°C nachrühren und kühlt anschließend auf
 Raumtemperatur ab. Der Feststoff wird abgesaugt und das Lösungsmittel bei
 15 20 mbar über eine Feststoffbrücke abgezogen. Anschließend destilliert man den
 Rückstand im Hochvakuum und erhält 226 g (66 % der Theorie) 2,4,5-Trimethyl-

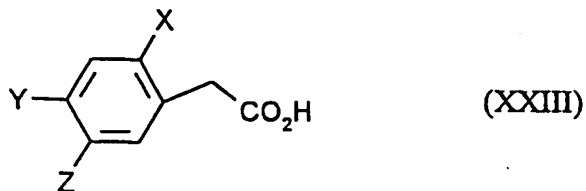
benzylbromid mit einem Kp. von 95°C bei 0,05 mbar und einer Reinheit von 86 %.

5 Zu einer Lösung aus 57 g (1,16 Mol) Natriumcyanid in 63 ml Wasser und 0,6 g Aliquat 336 wird bei 60 bis 80°C eine Lösung aus 226 g (0,91 Mol) 2,4,5-Trimethyl-benzylbromid (86 %ig) in 94 ml Toluol getropft und danach 4 Stunden bei 80°C nachgerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Pha-
sen getrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser und zweimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingeengt. Nach der
10 Destillation erhält man 103 g (70 %) 2,4,5-Trimethyl-benzylcyanid mit einer Reinheit von 99 % und einem Siedepunkt von 120°C bei 0,2 mbar.

15 Zu 2662 ml Wasser werden bei Raumtemperatur 2118 ml konzentrierte Schwefelsäure getropft und die Lösung auf 90°C erwärmt. Bei dieser Temperatur dosiert man 355 g (2,23 Mol) 2,4,5-Trimethyl-benzylcyanid in die halbkonzentrierte Schwefelsäure und rührt 8 Stunden bei 100°C nach. Nach dem Abkühlen gibt man das Reaktionsgemisch unter starkem Rühren in Eiswasser und saugt ab. Der Fest-
stoff wird mehrmals mit Wasser und anschließend mit Petrolether gewaschen und getrocknet. Man erhält 358 g (90 % der Theorie) 2,4,5-Trimethyl-phenyllessigsäure mit einem Schmelzpunkt von 123-125°C.

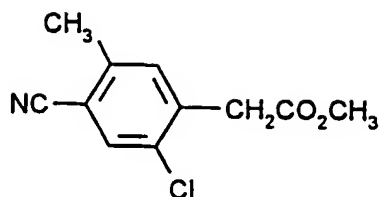
Analog zu Beispielen (XXIII-1) und (XXIII-3) erhält man die in der Tabelle 11 aufgeführten neuen Phenyllessigsäuren der Formel (XXIII)

Tabelle 11



Bsp.-Nr.	X	Y	Z	Fp. °C
XXIII-4	Cl	Br	CH ₃	118-120
XXIII-5	Cl	CN	CH ₃	164-169
XXIII-6	Br	CH ₃	Cl	123-125
XXIII-7	Br	CH ₃	CH ₃	122
XXIII-8	CH ₃	Br	Cl	148-150
XXIII-9	F	Cl	OCH ₃	
XXIII-10	Cl	-O-CF ₂ -O-		115-119
XXIII-11	Cl	Cl	CH ₃	101
XXIII-12	CH ₃	Br	CH ₃	141
XXIII-13	Cl	CH ₃	Cl	112
XXIII-14	Br	-(CH ₂) ₃ -		143
XXIII-15	Cl	Cl	F	118

Die Verbindungen der Formel (XXIII) sind neu mit Ausnahme der Verbindungen, in welcher X, Y, Z = CH₃ und in welcher X, Y, Z = Cl.

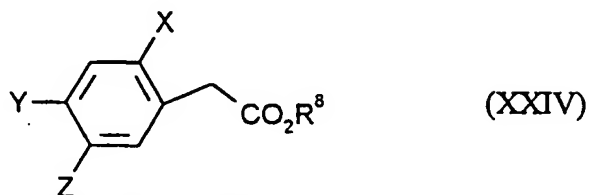
Beispiel (XXIV-3)

5 35 g (0,143 Mol) 2-Chlor-4-brom-5-methylphenylessigsäuremethylester und 31 g CuCN werden in 350 ml Dimethylformamid 1 Tag unter Rückfluß gekocht. Dann wird im Vakuum eingengt, der Rückstand zwischen Wasser und tert.-Butylmethylether verteilt, die organische Phase getrocknet und eingengt.

Ausbeute: 18 g

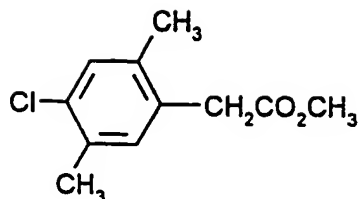
In Analogie zu Beispiel (XXIV-1) erhält man die in der Tabelle 12 aufgeführten neuen Phenyllessigsäureester der Formel (XXIV).

Tabelle 12



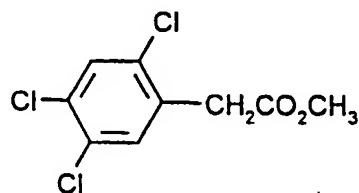
Bsp.-Nr.	X	Y	Z	physik. Konstante
XXIV-4	Cl	Br	CH ₃	Fp.: 41-43°C
XXIV-5	Br	CH ₃	Cl	Fp.: 37-38°C
XXIV-6	Br	CH ₃	CH ₃	K _{p0.03 mbar} 89-91°C
XXIV-7	CH ₃	Br	Cl	K _{p0.07mbar} 107-110°C
XXIV-8	Cl	-O-CF ₂ -O-		Öl
XXIV-9	Cl	Cl	CH ₃	K _{p0.4mbar} 89-91°C
XXIV-10	CH ₃	Br	CH ₃	K _{p0.03mbar} 96-98°C
XXIV-11	Br	-(CH ₂) ₃ -		K _{p0.2mbar} 130-135°C

Die Verbindungen der Formel (XXIV) sind neu mit Ausnahme der Verbindung, in welcher X, Y, Z = CH₃ und in welcher X, Y, Z = Cl

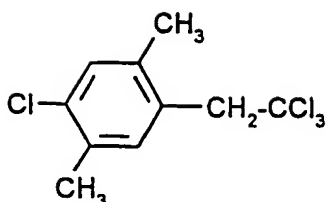
Beispiel (XXIV-1)

- 5 Zur Lösung von 347 g (0,948 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel (XXV-1) (74,3 %ig) in 410 ml Methanol tropft man bei Raumtemperatur 700 ml einer 30 %igen methanolischen Lösung von Natriummethylat, erhitzt 5 Stunden unter Rückfluß, kühlt auf Raumtemperatur ab und tropft 110 ml konz. Schwefelsäure zu. Man kocht eine Stunde unter Rückfluß, destilliert das Methanol ab und nimmt den festen Rückstand in Wasser auf. Man trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase 2 mal mit 1,5 l Methylenchlorid. Die vereinigten organischen
- 10 Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und eingengt.

Ausbeute: 247 g eines dunklen Öls Δ 92 % der Theorie mit einem Gehalt von 75 % (GC).

Beispiel (XXIV-2)

- 15 Analog zu Beispiel (XXIV-1) erhält man 2,4,5-Trichlor-phenylelessigsäuremethylester als dunkles Öl in einer Ausbeute von 95 % der Theorie und einer Reinheit von 80 % (GC).

Beispiel (XXV-1)

5 Zur gut gekühlten Mischung von 229,7 g (2,272 Mol) tert.-Butylnitrit und 254,8 g (1,775 Mol) wasserfreiem Kupfer-II-chlorid in 990 ml wasserfreiem Acetonitril tropft man 2205 g (22,7 Mol) 1,1-Dichlorethen, wobei man die Mischung auf unter 30°C hält. Dann wird bei einer Temperatur von unter 30°C eine Mischung aus 232 g (1,49 Mol) 4-Chlor-2,5-dimethylanilin und 1500 ml wasserfreiem Acetonitril zugetropft. Bei Raumtemperatur wird bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt, die Mischung dann vorsichtig in 6 l 20 %ige HCl gegossen und mehrfach mit insgesamt 6 l Methyl-tert.-butylether (MTBE) extrahiert. Der vereinigten organischen Phasen werden mit 20 %iger HCl gewaschen, getrocknet und eingengt. Das zurückbleibende Öl wurde rektifiziert.

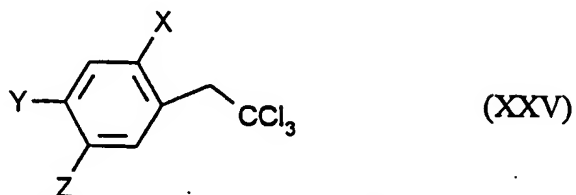
Ausbeute: 347 g dunkles Öl Δ 63 % der Theorie mit einem Gehalt von 74 % (GC).

15 **Beispiel (XXV-2)**

Analog zu Beispiel (XXV-1) erhielt man 2-(2,4,5-Trichlorphenyl)-1,1,1-trichloroethan in Form eines dunklen Öls in einer Ausbeute von 81 % der Theorie und einem Gehalt von 78 %.

In Analogie zu Beispiel (XXV-1) erhält man die in der Tabelle 13 aufgeführten 1,1,1-Trichlor-2-phenyl-ethane der Formel (XXV).

Tabelle 13

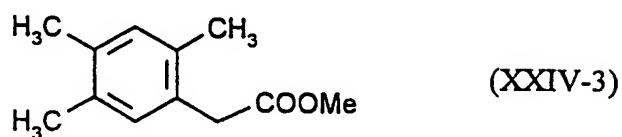


Bsp.-Nr.	X	Y	Z	physik. Konstante
XXV-3	Cl	Br	CH ₃	Fp.: 82-84°C
XXV-4	Br	CH ₃	Cl	Öl*
XXV-9	Br	CH ₃	CH ₃	Öl*
XXV-6	CH ₃	Br	Cl	Öl*
XXV-7	Cl	-O-CF ₂ -O-		Öl*
XXV-8	Cl	Cl	CH ₃	Fp.: 70-72°C
XXV-9	CH ₃	Br	CH ₃	Öl*
XXV-10	Br	-(CH ₂) ₃ -		Öl

Die Öle wurden ohne weitere Reinigung zur Herstellung von Verbindungen der Formel (XXIV) verwendet. Die Verbindungen der Formel (XXV) sind neu, ausgenommen die Verbindung, in welcher X, Y Z = Cl.

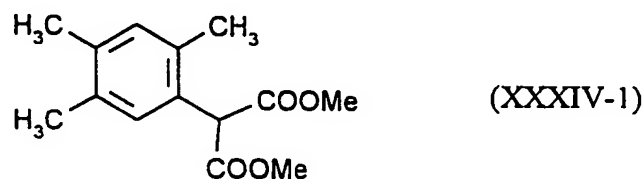
Synthese des 2,4,5-Trimethylphenylcarbonylketens

2,4,5-Trimethylphenylelessigsäuremethylester



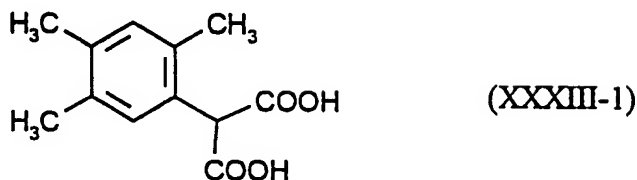
Es wurden 100 g (0,56 Mol) 2,4,5-Trimethylphenylelessigsäure in 230 ml Methanol gelöst, mit 6 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 10 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Methanol im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in eine Lösung aus 53 g Natriumcarbonat, gelöst in 260 ml Wasser, eingerührt und die organische Phase in 200 ml Toluol aufgenommen. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet, eingengt und destilliert. Es wurden 48,6 g 2,4,5-Trimethylphenylelessigsäuremethylester mit einem Siedepunkt von 86°C bei 0,2 mbar erhalten.

2-(2,4,5-Trimethylphenyl)-malonsäuredimethylester



Es wurden 18,6 g (0,62 Mol, 80 %ig) Natriumhydrid in 384 ml Dimethylcarbonat vorgelegt und auf ca. 80°C erwärmt. Anschließend wurden 48 g (0,25 Mol) 2,4,5-Trimethylphenylelessigsäuremethylester, gelöst in 100 ml Dimethylcarbonat, zuge tropft und 4 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, das überschüssige Natriumhydrid mit Ethanol vernichtet und danach in 1500 ml Eiswasser gegossen. Mit 6 N Salzsäure wurde ein pH-Wert von 4 bis 5 eingestellt und die organische Phase mit Toluol aufgenommen. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet, eingengt und ohne weitere Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt. Es wurden 51,6 g 2-(2,4,5-Trimethylphenyl)-malonsäuredimethylester als Öl erhalten.

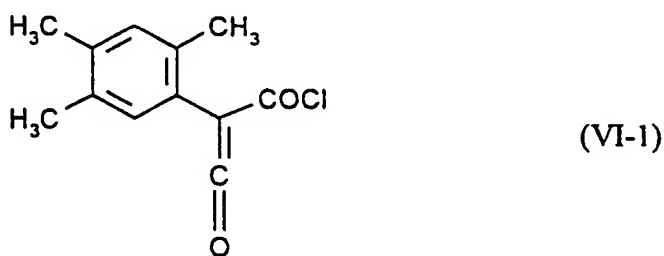
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.12 (s, 1H); 6.98 (s, 1H); 4.84 (s, 1H); 3.75 (s, 6H); 2.27 (s, 3H); 2.23 (s, 3H); 2,21 ppm (s, 3H).

2-(2,4,5-Trimethylphenyl)-malonsäure

5 Zu einer Mischung aus 180 ml Methanol und 38,1 g (0,68 Mol) Kaliumhydroxid, gelöst in 92 ml Wasser, wurden bei Raumtemperatur 51,6 g (0,21 Mol) 2-(2,4,5-Trimethylphenyl)-malonsäuredimethylester zugetropft. Anschließend wurde fünf Stunden zum Rückfluß erhitzt, danach wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und eingengt.

10 Der Rückstand wurde in Eiswasser eingerührt und mit wenig Toluol gewaschen. Die wäßrige Lösung wurde unter Eiskühlung mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Es wurden 30,3 g 2-(2,4,5-Trimethylphenyl)-malonsäure erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO): δ = 7.03 (s, 1H); 6.95 (s, 1H); 4.66 (s, 1H); 2.17 (s, 3H); 2.16 ppm (s, 6H).

2,4,5-Trimethylphenylchlorcarbonylketen

15 Es wurden 30 g 2-(2,4,5-Trimethylphenyl)-malonsäure in 60 ml Toluol bei 50 bis 60°C suspendiert und tropfenweise mit 62,5 ml Thionylchlorid versetzt. Die Mischung wurde anschließend 15 Stunden auf 90 bis 100°C erhitzt. Danach wurde abgekühlt, die flüchtigen Bestandteile mit Schutzgas ausgetrieben und das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert. Als Rückstand wurden 30,6 g 2,4,5-Trimethylphenylchlorcarbonylketen isoliert.

20 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.07 (s, 2H); 2.27 (s, 3H); 2.22 (s, 3H); 2.21 ppm (s, 3H).

Anwendungsbeispiele:**Beispiel A****Phaedon-Larven-Test**

- Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
5 Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

- Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden, 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.
15

In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen I-4-b-1 und I-4-a-4 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen.

Beispiel B**Plutella-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden, 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

- 15 In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen I-1-a-1, I-1-b-2, I-1-c-1, I-4-a-3, I-4-a-1, I-4-b-1 und I-4-a-4 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen.

Beispiel C**Spodoptera-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Eulenfalters (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden, 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

- 15 In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen I-1-a-1, I-1-b-2, I-4-a-3, I-4-a-1, I-4-b-1 und I-4-a-4 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen.

Beispiel D**Nephotettix-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Reiskeilinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Grünen Reiszikade (*Nephotettix cincticeps*) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.
- Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zikaden abgetötet wurden, 0 % bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.
- 15 In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen I-2-a-2, I-2-a-3, I-2-b-4, I-2-b-5, I-1-a-1, I-1-b-2, I-1-c-1, I-1-b-1, I-1-b-3, I-1-c-2, I-1-c-3, I-4-a-3 und I-4-a-4 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 6 Tagen.

Beispiel E**Myzus-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*), die stark von der Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Blattläuse abgetötet wurden, 0 % bedeutet, daß keine Blattläuse abgetötet wurden.

- 15 In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen I-2-a-1, I-2-b-4, I-1-b-2, I-1-b-3, I-1-c-2 und I-4-a-4 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 6 Tagen.

Beispiel F**Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Stadien der gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden, 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

- 15 In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen I-2-b-2, I-2-b-1, I-1-b-2 und I-4-b-1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von mindestens 98 % nach 13 Tagen.

Beispiel G**Pre-emergence-Test**

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit.

- 15 Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

- 20 In diesem Test bewirkte z.B. die Verbindung gemäß den Herstellungsbeispiel I-4-a-3 bei einer beispielhaften Aufwandmenge von 500 g/ha und guter Verträglichkeit durch *Beta vulgaris* eine Schädigung von 90 % bei *Alopecurus myosuroides*, 96 % bei *Avena fatua* und 95 % bei *Setaria viridis*.

Beispiel H**Test mit Fliegenlarven / Entwicklungshemmende Wirkung**

Testtiere: Alle larvalen Stadien von *Lucilia cuprina* (OP-resistent)
[Puppen und Adulte (ohne Kontakt zum Wirkstoff)]

- 5 Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether
 35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykoether

10 Zwecks Herstellung einer geeigneten Formulierung vermischt man drei Gewichts-
 teile Wirkstoff mit sieben Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-
 Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die
 jeweils gewünschte Konzentration.

15 30 bis 50 Larven je Konzentration werden auf in Glasröhrchen befindliches Pfer-
 defleisch (1 cm³) gebracht, auf welches 500 µl der zu testenden Verdünnung pi-
 pettiert werden. Die Glasröhrchen werden in Kunststoffbecher gestellt, deren
 Boden mit Seesand bedeckt ist, und im klimatisierten Raum (26°C ± 1,5°C, 70 %
 rel. Feuchte ± 10 %) aufbewahrt. Die Wirkungskontrolle erfolgt nach 24 Stunden
 und 48 Stunden (larvizide Wirkung). Nach dem Auswandern der Larven (ca. 72 h)
 werden die Glasröhrchen entfernt und gelochte Kunststoffdeckel auf die Becher
 gesetzt. Nach 1 1/2-facher Entwicklungsdauer (Schlupf der Kontrollfliegen) wer-
 den die geschlüpften Fliegen und die Puppen/Puppenhüllen ausgezählt.

20 Als Kriterium für die Wirkung gilt der Eintritt des Todes bei den behandelten Lar-
 ven nach 48 h (larvizider Effekt), bzw. die Hemmung des Adultschlupfes aus den
 Puppen bzw. die Hemmung der Puppenbildung. Als Kriterium für die in-vitro-
 Wirkung einer Substanz gilt die Hemmung der Flohentwicklung, bzw. ein Ent-
 wicklungsstillstand vor dem Adulten-Stadium. Dabei bedeutet 100 % larvizide
25 Wirkung, daß nach 48 Stunden alle Larven abgestorben sind. 100 % entwick-
 lungsinhibitorische Wirkung bedeutet, daß keine adulte Fliegen geschlüpft sind.

In diesem Test bewirkte z.B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel I-4-a-1
bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 1000 ppm eine Wirkung von
100 %.

Beispiel I**Test mit Boophilus microplus resistant/SP-resistenter Parkhurst-Stamm**

Testtiere: adulte gesogene Weibchen

Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

- 5 20 mg Wirkstoff werden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst, geringere Konzentrationen werden durch Verdünnen in dem gleichen Lösungsmittel hergestellt.

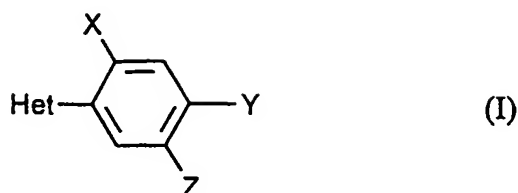
Der Test wird in 5-fach-Bestimmung durchgeführt. 1 µl der Lösungen wird in das Abdomen injiziert, die Tiere in Schalen überführt und in einem klimatisierten Raum aufbewahrt. Die Wirkung wird über die Hemmung der Eiablage bestimmt.

- 10 Dabei bedeutet 100 %, daß keine Zecke gelegt hat.

In diesem Test hatten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen I-4-a-1 und I-4-b-1 bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 20 µg pro Tier eine Wirkung von 100 %.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



in welcher

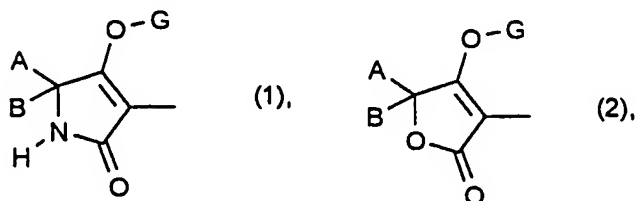
5 X für Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro steht,

Y für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro steht,

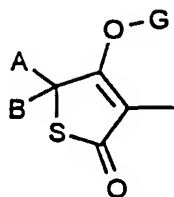
10 Z für Halogen, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Hydroxy, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, Phenylthio, 5- bis 6-gliedriges Hetaryloxy, 5- bis 6-gliedriges Hetarylthio, Phenylalkyloxy oder Phenylalkylthio steht,

15 Y und Z gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls substituierten und gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenen Cyclus stehen, wobei X eine der oben genannten Bedeutungen hat,

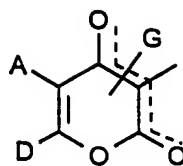
Het für eine der Gruppen



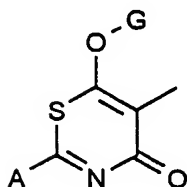
- 151 -



(3),



(4),



(5) steht,

worin

5

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl, für jeweils gesättigtes oder ungesättigtes und gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,

10

B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,

15

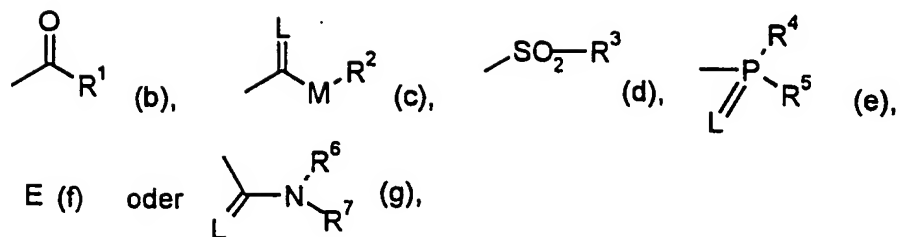
D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Heterocyclyl, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder

20

A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen jeweils gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

- 152 -



steht,

worin

5

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetarylalkoxyalkyl steht,

15

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

20

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, oder
5 gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden.

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

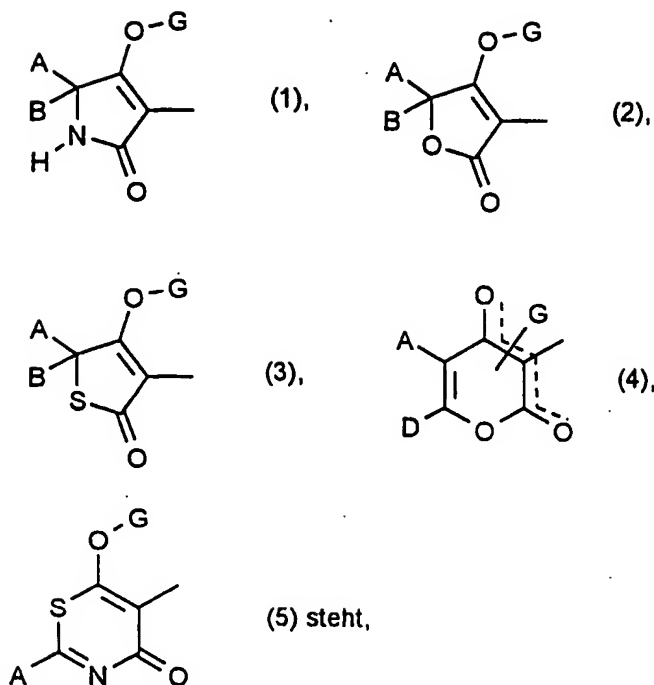
10 X für Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkynyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro steht,

Y für Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro steht,

15 Z für Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, Hydroxy, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenoxy, Phenylthio, Thiazolyloxy, Pyridinyloxy, Pyrimidyloxy, Pyrazolyloxy, Phenyl- C_1 - C_4 -alkyloxy oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkylthio
20 steht, oder

Y und Z gemeinsam für ein gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl substituiertes C_3 - C_4 -Alkandiyl oder C_3 - C_4 -Alkendiyl stehen, in welchen gegebenenfalls ein bis drei Glieder durch Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder eine
25 Carbonylgruppe unabhängig voneinander ersetzt sein können, wobei X eine der obengenannten Bedeutungen hat.

Het für eine der Gruppen



A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, Poly- C_1 - C_8 -alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl oder C_1 - C_{10} -Alkylthio- C_1 - C_6 -alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_8 -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Naphthyl, Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl, Naphthyl- C_1 - C_6 -alkyl oder Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen und ein bis drei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff steht,

B für Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl oder steht,

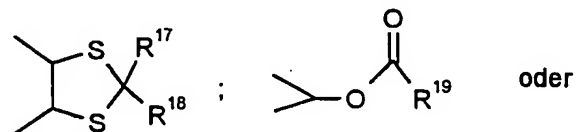
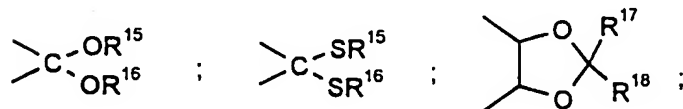
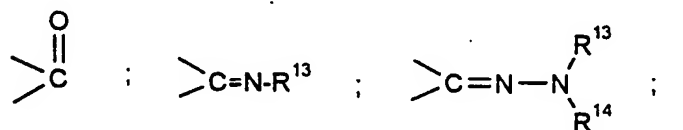
A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für C_3 - C_{10} -Cycloalkyl oder C_5 - C_{10} -Cycloalkenyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_1 - C_8 -Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder

- 5 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₅-C₆-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl-, oder durch eine Alkylendioxy- oder durch eine Alkylendithioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis achtegliedrigen Ring bildet oder
- 10 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl stehen, in dem zwei Substituenten gemeinsam mit Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl, C₃-C₆-Alkendiyl oder C₄-C₆-Alkandiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- 15 D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl oder C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte
- 20 Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 bis 6 Ringatomen und ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und
- 25 Stickstoff, Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Hetaryl-C₁-C₆-alkyl mit 5 bis 6 Ringatomen und ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff steht oder
- 30 A und D gemeinsam für eine C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alkendiyl- oder C₄-C₆-Alkandiendiylgruppe stehen, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls substituiert sind durch Halogen oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring

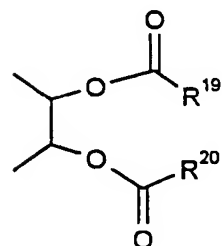
bildende C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alkendiyl- oder C₄-C₆-Alkandiendiylgruppe, in welchen gegebenenfalls jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sind, oder

5

A und D gemeinsam für eine C₃-C₆-Alkandiyl- oder C₃-C₆-Alkendiylgruppe stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

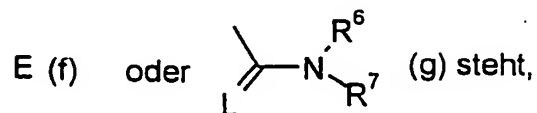
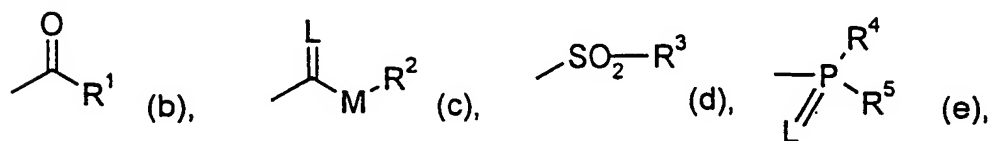


10



enthalten ist,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

5 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder
10 zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

15 für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der
20 Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff,

für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl oder

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl mit ein oder
25 zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff steht,

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkyl-amino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio oder C₃-C₈-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylengruppe stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

R¹³ für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch

Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkoxy steht,

5 R¹⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht oder

R¹³ und R¹⁴ gemeinsam für C₄-C₆-Alkandiyl stehen,

R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder verschieden sind und für C₁-C₆-Alkyl stehen oder

10 R¹⁵ und R¹⁶ gemeinsam für einen C₂-C₄-Alkandiylrest stehen, der gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist,

15 R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl stehen oder

20 R¹⁷ und R¹⁸ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl stehen, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

R¹⁹ und R²⁰ unabhängig voneinander für C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkylamino, C₃-C₁₀-Alkenylamino, Di-(C₁-C₁₀-alkyl)amino oder Di-(C₃-C₁₀-alkenyl)amino stehen.

25 3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

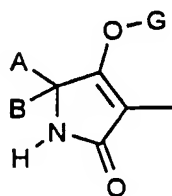
X für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro steht,

Y für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro steht,

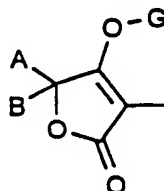
Z für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Hydroxy, Cyano, Nitro oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenoxy oder Benzyloxy oder

Y und Z gemeinsam für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl oder C₃-C₄-Alkendiyl stehen, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Glieder durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff unabhängig voneinander ersetzt sein können, wobei X eine der obengenannten Bedeutungen hat,

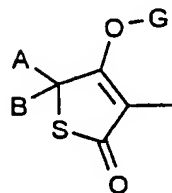
Het für eine der Gruppen



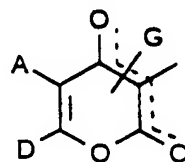
(1),



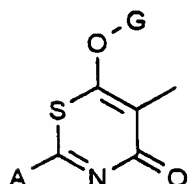
(2),



(3),



(4),



(5) steht,

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder

- 5 C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Thiazolyl, Thienyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,
- B für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl steht oder
- 10 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, 15 Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sind oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₅-C₆-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithiol-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen 20 weiteren fünf- bis siebengliedrigen Ring bildet oder
- A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl stehen, in dem zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, 25 Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl, C₃-C₅-Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁- 30

5

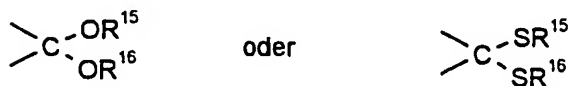
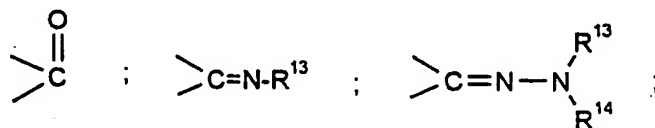
C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl, Triazolyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht oder

10

A und D gemeinsam für eine C₃-C₅-Alkandiyl- oder C₃-C₅-Alken-diylgruppe stehen, worin jeweils gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls substituiert sind durch Fluor, Chlor oder durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy oder

15

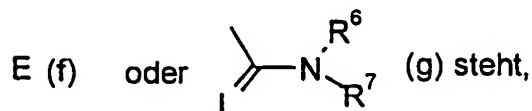
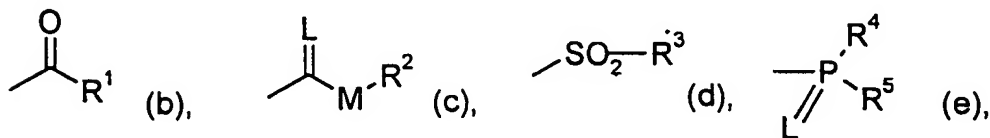
worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen:



enthalten ist;

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

20



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

5 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder für
10 gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

15 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl,

20 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₅-alkyl oder

25 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₅-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₅-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₅-alkyl steht,

- 5 R^2 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_{16} -Alkyl, C_2 - C_{16} -Alkenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl oder Poly- C_1 - C_6 -alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl,
- für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_7 -Cycloalkyl oder
- für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkyl oder C_1 - C_3 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- 10 R^3 für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkyl, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- 15 R^4 und R^5 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkyl-amino, Di-(C_1 - C_6 -alkyl)amino, C_1 - C_6 -Alkylthio oder C_3 - C_4 -Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, C_1 - C_3 -Alkylthio, C_1 - C_3 -Halogenalkylthio, C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
- 20 R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy- C_2 - C_6 -alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_5 -Halogenalkyl, C_1 - C_5 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch
- 25 C_1 - C_4 -Alkyl substituierten C_3 - C_6 -Alkylrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- 30 R^{13} für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy, für gegebenenfalls durch Fluor, C_1 - C_2 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_7 -

Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl oder Phenyl-C₁-C₂-alkyloxy steht,

R¹⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₆-alkyl steht oder

R¹³ und R¹⁴ gemeinsam für C₄-C₆-Alkandiyl stehen,

R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder verschieden sind und für C₁-C₄-Alkyl stehen oder

R¹⁵ und R¹⁶ zusammen für einen C₂-C₃-Alkandiylrest stehen, der gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder durch gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

X für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, iso-Butyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Cyano oder Nitro steht,

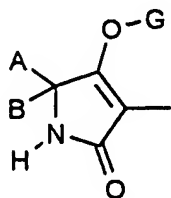
Y für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Cyano oder Nitro steht,

Z für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, iso-Butyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Cyano oder Nitro steht, oder

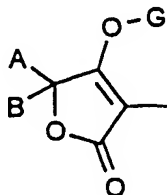
Y und Z gemeinsam für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy oder

Trifluormethyl substituiertes C₃-C₄-Alkandiyl stehen, in welchem gegebenenfalls zwei nicht direkt benachbarte Glieder durch Sauerstoff ersetzt sind, wobei X eine der obengenannten Bedeutungen hat,

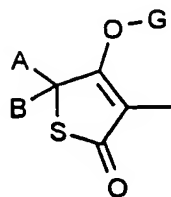
5 Het für eine der Gruppen



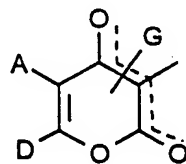
(1),



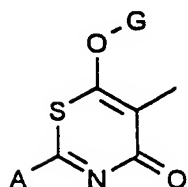
(2),



(3),



(4),



(5) steht,

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Pyridyl oder Benzyl steht,

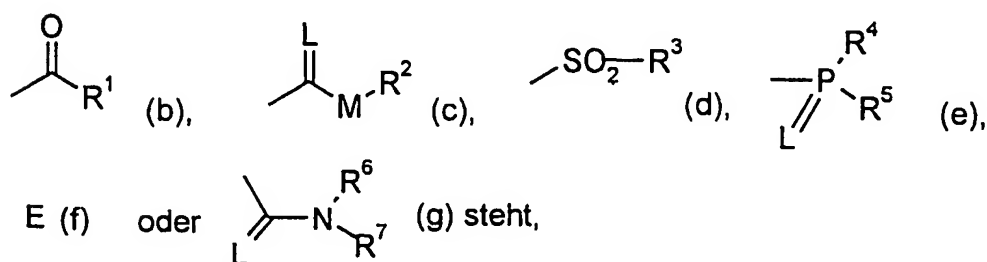
B für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl steht oder

- 5 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sind oder
- 10 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₅-C₆-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxy-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet oder
- 15 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl stehen, in dem zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für C₃-C₄-Alkandiyl, C₃-C₄-Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch
- 20 Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- 25 D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Thienyl oder
- 30 Benzyl steht,

oder

A und D gemeinsam für eine C₃-C₅-Alkandiyl- oder C₃-C₅-Alkendiylgruppe stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy substituiert sind,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder isopropoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

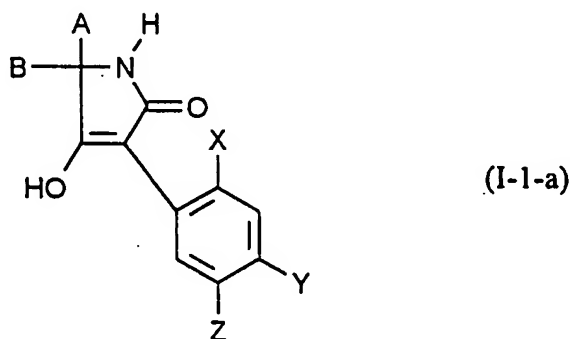
für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Phenyl,

- für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Benzyl,
- 5 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl,
- für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl oder
- 10 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl steht,
- R² für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,
- 15 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl,
- oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- 20 R³ für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, tert.-Butyl, oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, iso-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- 25 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-amino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino oder C₁-C₄-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_3 - C_4 -Alkenyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_2 - C_4 -alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C_5 - C_6 -Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Erhalt von

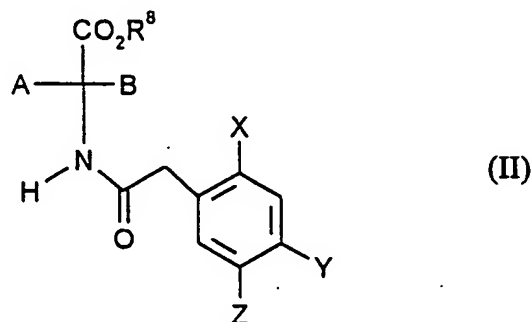
(A) Verbindungen der Formel (I-1-a)



in welcher

A, B, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

Verbindungen der Formel (II)



- 171 -

in welcher

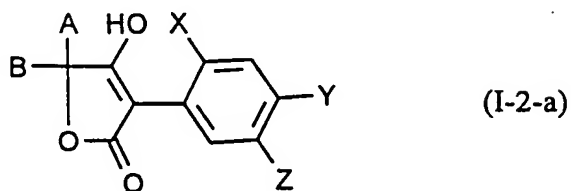
A, B, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

und

5 R^8 für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

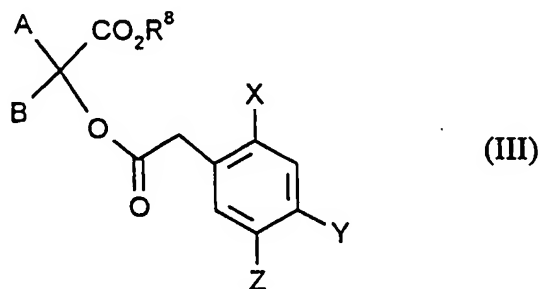
(B) Verbindungen der Formel (I-2-a)



10 in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Verbindungen der Formel (III)



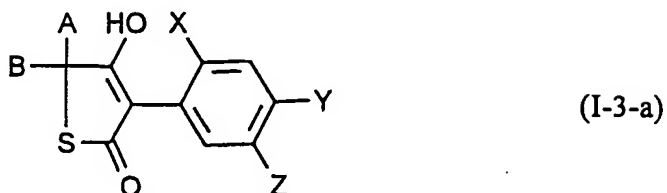
in welcher

15 A, B, X, Y, Z und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- 172 -

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(C) Verbindungen der Formel (I-3-a)

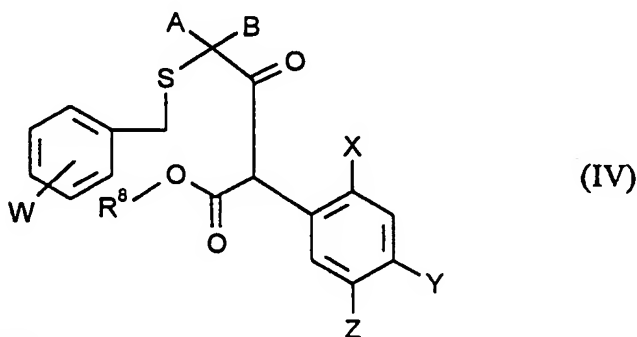


5

in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Verbindungen der Formel (IV)



in welcher

10

A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

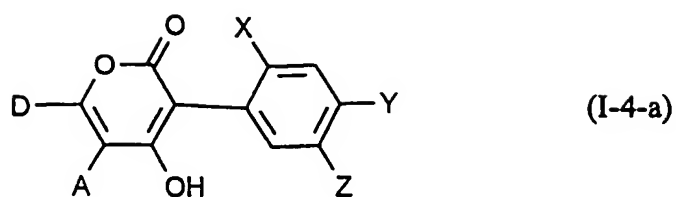
W für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert,

15

(D) Verbindungen der Formel (I-4-a)

- 173 -



in welcher

A, D, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

5

Verbindungen der Formel (V)



in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

oder deren Silylenolether der Formel (Va)

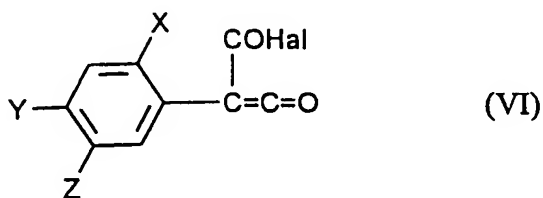
10



in welcher A und D die oben genannte Bedeutung haben und

R^{8'} für Alkyl steht,

mit Verbindungen der Formel (VI)



15

in welcher

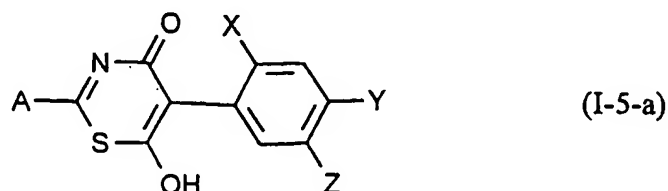
- 174 -

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt,

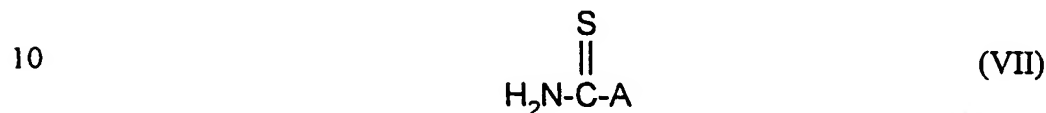
5 (E) Verbindungen der Formel (I-5-a)



in welcher

A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

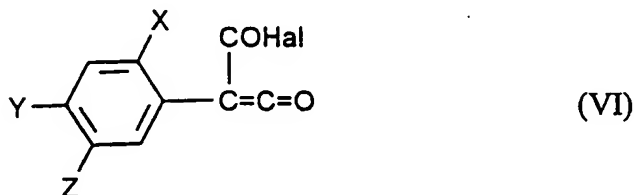
Verbindungen der Formel (VII)



in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Verbindungen der Formel (VI)



15 in welcher

Hal, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt, und gegebenenfalls anschließend die so erhaltenen Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-b) bis (I-5-b)

- 5 (F) α) mit Säurehalogeniden der Formel (VIII)



in welcher

R¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

- 10 oder

- β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IX)



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

- 15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

oder

- (G) mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (X)

- 20



in welcher

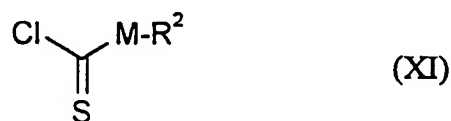
- 176 -

R^2 und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

oder

- 5 (H) α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XI)



in welcher

M und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- 10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

oder

- 15 B) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (XII)



in welcher

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

- 20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt,

oder

(I) mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XIII)



in welcher

R^3 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

oder

(J) mit Phosphorverbindungen der Formel (XIV)



in welcher

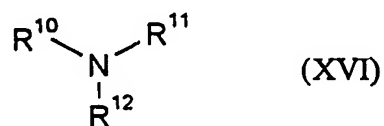
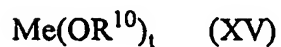
L , R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

oder

(K) mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XV) oder (XVI)



in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall

t für die Zahl 1 oder 2 und

R^{10} , R^{11} , R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

(L) α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XVII)

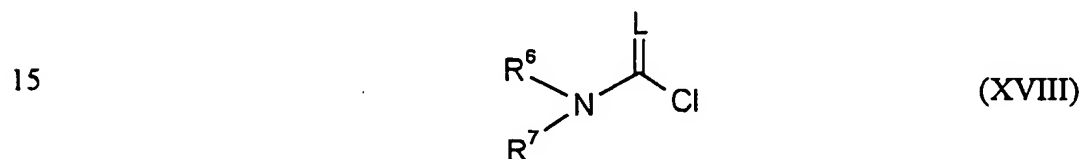


in welcher

10 R^6 und L die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt oder

β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XVIII)



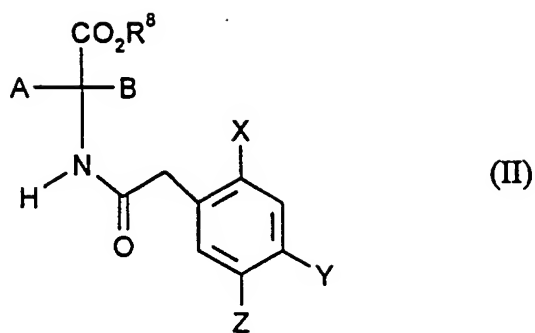
in welcher

L, R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umgesetzt.

20 6. Verbindungen der Formel (II)

- 179 -

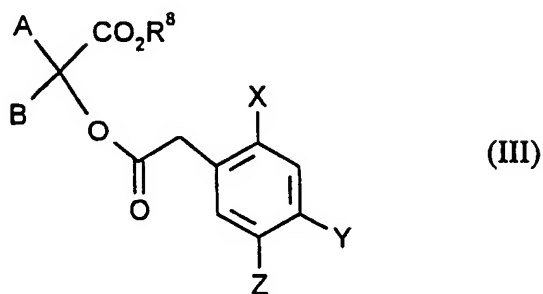


in welcher

A, B, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

R^8 für Alkyl steht.

5 7. Verbindungen der Formel (III)

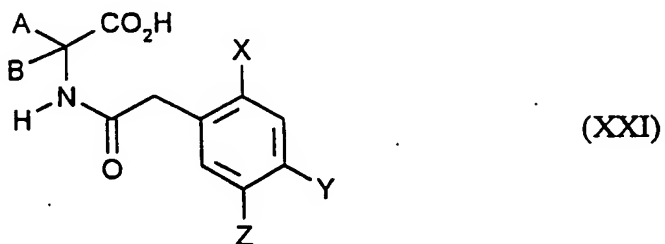


in welcher

A, B, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

R^8 für Alkyl steht.

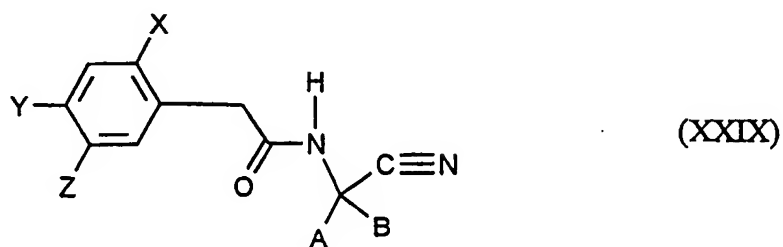
10 8. Verbindungen der Formel (XXI)



in welcher

A, B, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

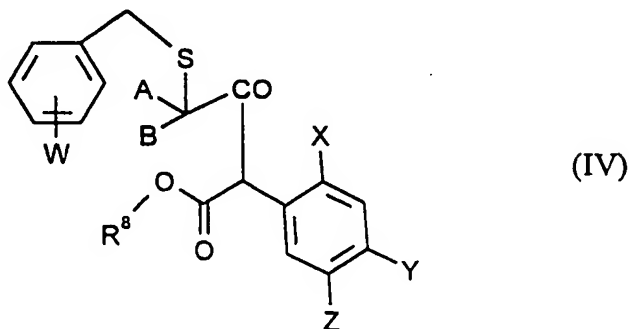
9. Verbindungen der Formel (XXIX)



5 in welcher

A, B, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

10. Verbindungen der Formel (IV)



in welcher

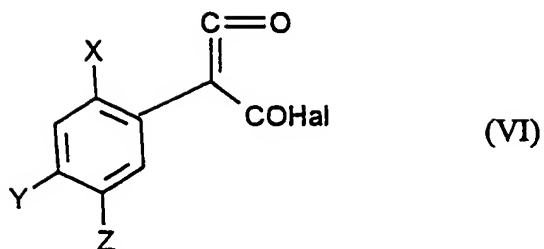
10 A, B, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

R^8 für Alkyl steht und

W für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht.

11. Verbindungen der Formel (VI)

- 181 -

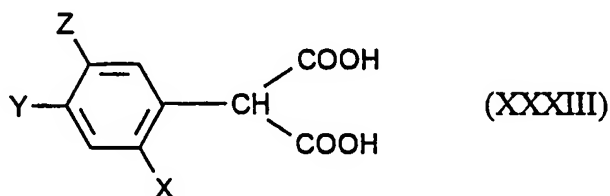


in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht.

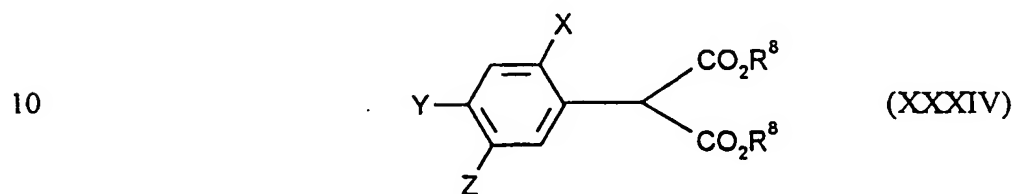
5 12. Verbindungen der Formel (XXXIII)



in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

13. Verbindungen der Formel (XXXIV)



in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

R⁸ für Alkyl steht.

14. Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
15. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen und unerwünschtem Pflanzenbewuchs.
- 5 16. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge, unerwünschten Pflanzenbewuchs und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 10 17. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
18. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Herbiziden.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D207/38 C07D307/60 C07D333/32 C07D309/32 C07D279/06
 A01N43/36 A01N43/86 A01N43/08 A01N43/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 95 20572 A (BAYER A.-G., GERMANY) 3 August 1995 see claims 1-15	1-18
P,X	DE 44 10 420 A (BAYER) 28 September 1995 cited in the application see claims 1-14	1-18
X	EP 0 613 885 A (BAYER) 7 September 1994 cited in the application see claims 1-8	1-18
X	EP 0 647 637 A (BAYER) 12 April 1995 cited in the application see claims 1-12	1-18
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 November 1996

Date of mailing of the international search report

19.11.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Kissler, B

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 596 298 A (BAYER) 11 May 1994 cited in the application see claims 1-19 ---	1-18
X	WO 95 01971 A (BAYER) 19 January 1995 see claims 1-11 ---	1-18
X,P	WO 95 26954 A (BAYER) 12 October 1995 see claims 1-14 ---	1-18
P,X	WO 95 20572 A (BAYER) 3 August 1995 see claims 1-15 ---	1-18
X	WO 95 01358 A (BAYER) 12 January 1995 cited in the application see claims 1-14 ---	1-18
X	WO 95 14013 A (PARKE, DAVIS AND CO., USA) 26 May 1995 see example : 2H-Pyran-2-one, 4-hydroxy-3-[5-(methylethyl)-2-(2-methylp ropyl)phenyl]-6-[1-(phenylmethyl)propyl]- (RN 171092-32-3) -----	1-4

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9520572	03-08-95	DE-A- 4425617 AU-A- 1416695 CA-A- 2182094 ZA-A- 9500661	03-08-95 15-08-95 03-08-95 28-09-95
DE-A-4410420	28-09-95	AU-A- 2070795 WO-A- 9526345 ZA-A- 9502413	17-10-95 05-10-95 18-12-95
EP-A-613885	07-09-94	DE-A- 4306257 BR-A- 9400755 JP-A- 6256307 US-A- 5567671	08-09-94 01-11-94 13-09-94 22-10-96
EP-A-647637	12-04-95	DE-A- 4337853 AU-A- 7159994 BR-A- 9403768 CN-A- 1103642 JP-A- 7179450 ZA-A- 9407183	23-03-95 30-03-95 16-05-95 14-06-95 18-07-95 11-05-95
EP-A-596298	11-05-94	DE-A- 4326909 AU-A- 2028595 AU-B- 666040 AU-A- 4754093 BR-A- 9304387 CA-A- 2109161 CN-A- 1086213 JP-A- 6263731 US-A- 5462913 ZA-A- 9307988	05-05-94 10-08-95 25-01-96 12-05-94 10-05-94 29-04-94 04-05-94 20-09-94 31-10-95 03-08-94
WO-A-9501971	19-01-95	DE-A- 4413669 AU-A- 7072694 BR-A- 9407006 EP-A- 0707576 HU-A- 73746	12-01-95 06-02-95 06-08-96 24-04-96 30-09-96
WO-A-9526954	12-10-95	DE-A- 4440594 AU-A- 2072695	07-12-95 23-10-95

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9526954		ZA-A- 9502756	21-12-95
WO-A-9520572	03-08-95	DE-A- 4425617	03-08-95
		AU-A- 1416695	15-08-95
		CA-A- 2182094	03-08-95
		ZA-A- 9500661	28-09-95
WO-A-9501358	12-01-95	DE-A- 4415334	12-01-95
		AU-A- 7186494	24-01-95
		BR-A- 9407046	13-08-96
		CN-A- 1126475	10-07-96
		EP-A- 0706527	17-04-96
WO-A-9514013	26-05-95	AU-A- 8091194	06-06-95
		AU-A- 8127694	06-06-95
		CA-A- 2174124	26-05-95
		CA-A- 2176044	26-05-95
		EP-A- 0729465	04-09-96
		EP-A- 0729466	04-09-96
		FI-A- 962019	20-05-96
		FI-A- 962020	31-05-96
		NO-A- 962015	15-05-96
		NO-A- 962016	15-05-96
		PL-A- 314484	16-09-96
		WO-A- 9514014	26-05-95
		ZA-A- 9409147	21-07-95
		ZA-A- 9409150	31-07-95

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D207/38 C07D307/60 C07D333/32 C07D309/32 C07D279/06
A01N43/36 A01N43/86 A01N43/08 A01N43/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 95 20572 A (BAYER A.-G., GERMANY) 3.August 1995 siehe Ansprüche 1-15 ---	1-18
P,X	DE 44 10 420 A (BAYER) 28.September 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-14 ---	1-18
X	EP 0 613 885 A (BAYER) 7.September 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-8 ---	1-18
X	EP 0 647 637 A (BAYER) 12.April 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-12 ---	1-18
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7.November 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19.11.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kissler, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 596 298 A (BAYER) 11.Mai 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-19 ---	1-18
X	WO 95 01971 A (BAYER) 19.Januar 1995 siehe Ansprüche 1-11 ---	1-18
X,P	WO 95 26954 A (BAYER) 12.Oktober 1995 siehe Ansprüche 1-14 ---	1-18
P,X	WO 95 20572 A (BAYER) 3.August 1995 siehe Ansprüche 1-15 ---	1-18
X	WO 95 01358 A (BAYER) 12.Januar 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-14 ---	1-18
X	WO 95 14013 A (PARKE, DAVIS AND CO., USA) 26.Mai 1995 siehe Beispiele: 2H-Pyran-2-one, 4-hydroxy-3-[5-(methylethyl)-2-(2-methylp ropyl)phenyl]-6-[1-(phenylmethyl)propyl]- (RN 171092-32-3) -----	1-4

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO-A-9520572	03-08-95	DE-A-	4425617	03-08-95
		AU-A-	1416695	15-08-95
		CA-A-	2182094	03-08-95
		ZA-A-	9500661	28-09-95

DE-A-4410420	28-09-95	AU-A-	2070795	17-10-95
		WO-A-	9526345	05-10-95
		ZA-A-	9502413	18-12-95

EP-A-613885	07-09-94	DE-A-	4306257	08-09-94
		BR-A-	9400755	01-11-94
		JP-A-	6256307	13-09-94
		US-A-	5567671	22-10-96

EP-A-647637	12-04-95	DE-A-	4337853	23-03-95
		AU-A-	7159994	30-03-95
		BR-A-	9403768	16-05-95
		CN-A-	1103642	14-06-95
		JP-A-	7179450	18-07-95
		ZA-A-	9407183	11-05-95

EP-A-596298	11-05-94	DE-A-	4326909	05-05-94
		AU-A-	2028595	10-08-95
		AU-B-	666040	25-01-96
		AU-A-	4754093	12-05-94
		BR-A-	9304387	10-05-94
		CA-A-	2109161	29-04-94
		CN-A-	1086213	04-05-94
		JP-A-	6263731	20-09-94
		US-A-	5462913	31-10-95
		ZA-A-	9307988	03-08-94

WO-A-9501971	19-01-95	DE-A-	4413669	12-01-95
		AU-A-	7072694	06-02-95
		BR-A-	9407006	06-08-96
		EP-A-	0707576	24-04-96
		HU-A-	73746	30-09-96

WO-A-9526954	12-10-95	DE-A-	4440594	07-12-95
		AU-A-	2072695	23-10-95

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9526954		ZA-A- 9502756	21-12-95
WO-A-9520572	03-08-95	DE-A- 4425617	03-08-95
		AU-A- 1416695	15-08-95
		CA-A- 2182094	03-08-95
		ZA-A- 9500661	28-09-95
WO-A-9501358	12-01-95	DE-A- 4415334	12-01-95
		AU-A- 7186494	24-01-95
		BR-A- 9407046	13-08-96
		CN-A- 1126475	10-07-96
		EP-A- 0706527	17-04-96
WO-A-9514013	26-05-95	AU-A- 8091194	06-06-95
		AU-A- 8127694	06-06-95
		CA-A- 2174124	26-05-95
		CA-A- 2176044	26-05-95
		EP-A- 0729465	04-09-96
		EP-A- 0729466	04-09-96
		FI-A- 962019	20-05-96
		FI-A- 962020	31-05-96
		NO-A- 962015	15-05-96
		NO-A- 962016	15-05-96
		PL-A- 314484	16-09-96
		WO-A- 9514014	26-05-95
		ZA-A- 9409147	21-07-95
		ZA-A- 9409150	31-07-95